



STRUKTURY ZALOŽENÉ NA SÍŤOVANÉ KARBOXYMETHYLCELULÓZE

Structures based on the crosslinked carboxymethylcellulose

Diplomová práce

Diploma thesis

Studijní program: N3108 – Průmyslový management

Studijní obor: 3106T013 – Management jakosti

Autor práce: **Bc. Monika Dohnalová**

Vedoucí práce: Ing. Karolína Borůvková

Počet stran: 80



Poděkování

Mé poděkování patří všem, kdo se zasloužil na tvorbě celé této diplomové práce.

Upřímné poděkování patří hlavně slečně Ing. Karolíně Borůvkové za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování věnovala. Její vřelý přístup, rady a zkušenosti byly cennými podněty pro konečnou verzi celé této práce.

Dále bych ráda poděkovala panu prof. Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. za jeho odborné názory a zkušenosti, kterými mi přispěl při tvorbě práce.

V neposlední řadě bych chtěla z celého srdce poděkovat své mamce a celé rodině za jejich nesmírnou podporu po celou dobu studia. Jsem jim za vše opravdu vděčná a moc si jich vážím. Závěrem bych ráda poděkovala svému příteli za jeho podporu a porozumění.

Anotace

Cílem této diplomové práce je charakteristika a různé druhy síťování sodné soli karboxymethyl celulózy. Teoretická část obsahuje stručný popis polysacharidů, celulózy a karboxymethyl celulózy. Dále zde nalezneme různé druhy metod, které je možné použít pro síťování filmů vzniklých z viskózního roztoku sodné soli karboxymethyl celulózy.

V experimentální části jsou popsány přístroje, které byly použity při měření jednotlivých vzorků, dále pak využití chemikálie, které byly vybrány pro síťování viskózního roztoku sodné soli karboxymethyl celulózy. Následně jsou zde popsány způsoby všech měření a vyhodnocení získaných dat.

Klíčová slova

Absorpce, celulóza, karboxymethyl celulóza, rozpustnost, sacharidy, síťovací činidla, síťování.

Annotation

The aim of this thesis is to characterize different types of crosslinking of the sodium salt of carboxymethyl cellulose. The theoretical part contains a brief description of polysacharides, cellulose and carboxymethyl cellulose. You'll also find a various methods that can be used for crosslinking of films made from the viscous solution of sodium carboxymethyl cellulose.

The experimental part describes the instruments that were used during the entire measurements for each samples, used chemicals that have been selected for crosslinking of carboxymethyl cellulose. Subsequently are described some methods of measurement and evaluation of the data.

Key Words

Absorption, cellulose, carboxymethyl cellulose, solubility, carbohydrates, crosslinking agents, crosslinking.

Obsah

Seznam zkratk.....	- 2 -
Úvod	- 3 -
1. Polysacharidy	- 4 -
1.1 Škrob.....	- 5 -
1.1.1 Struktura škrobu	- 5 -
1.1.2 Vlastnosti škrobu	- 6 -
1.1.3 Použití škrobu	- 6 -
1.2 Karboxymethyl škrob.....	- 7 -
2. Celulózová vlákna.....	- 8 -
2.1 Celulóza.....	- 8 -
2.1.1 Historie celulózy.....	- 9 -
2.1.2 Struktura celulózy.....	- 10 -
2.1.3 Vlastnosti celulózy	- 11 -
2.1.4 Deriváty celulózy.....	- 11 -
2.1.4.1 Estery celulózy	- 11 -
2.1.4.2 Etery celulózy	- 14 -
2.1.5 Použití celulózy	- 14 -
2.2 Methylcelulóza [11].....	- 14 -
2.2.1 Výroba methylcelulózy.....	- 15 -
2.2.2 Použití methylcelulózy	- 15 -
3. Karboxymethylcelulóza (CMC)	- 16 -
3.1 Historie CMC	- 16 -
3.2 Výroba CMC.....	- 16 -
3.3 Struktura CMC	- 16 -
3.4 Vlastnosti CMC	- 17 -
3.5 Použití CMC.....	- 17 -

4. Sítování	- 18 -
4.1 Fyzikální sítování	- 18 -
4.2 Chemické sítování	- 18 -
4.3 Radiační sítování.....	- 19 -
4.3.1 Plazma	- 19 -
4.3.2 Gama záření	- 19 -
2. Experimentální část.....	- 20 -
2.1 Přístroje a zařízení	- 20 -
2.2 Použité chemikálie.....	- 27 -
2.2.1 Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA) + azobisisobutyronitril (AIBN) .-	27 -
2.2.2 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)	- 29 -
2.2.3 Epichlorhydrin	- 29 -
2.2.4 Kationaktivní prostředek (KP).....	- 29 -
2.2.5 Kyselina citrónová.....	- 30 -
2.2.6 Kyselina jantarová	- 30 -
2.3 Metody přípravy a zkoušení vzorků	- 31 -
2.3.1 Příprava roztoku CMC	- 31 -
2.3.2 Příprava vzduchosuchých vzorků CMC pro následná měření.....	- 32 -
2.4 Příprava vzorků a jejich modifikace (sítování).....	- 33 -
2.4.1 Fyzikální sítování - mrazící cykly.....	- 33 -
2.4.2 Chemické sítování - postup přípravy vzorků a jejich modifikace	- 33 -
2.4.2.1 EDMA+AIBN	- 34 -
2.4.2.2 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)	- 35 -
2.4.2.3 Epichlorhydrin	- 36 -
2.4.2.4 Kationaktivní prostředek (KP).....	- 37 -
2.4.3 Karboxylové kyseliny.....	- 38 -
2.4.3.1 Kyselina citrónová.....	- 39 -
2.4.3.2 Kyselina jantarová	- 40 -
2.4.4 Radiační sítování.....	- 40 -
2.4.4.1 Plazma	- 40 -

2.4.4.2	Gama záření – metody síťování pomocí kobaltové bomby.....	- 41 -
2.5	<i>Metody hodnocení.....</i>	- 42 -
2.5.1	Rozpustnost 1 – absorpce a rozpustnost.....	- 42 -
2.5.2	Rozpustnost 2 – alternativní měření rozpustnosti.....	- 43 -
2.5.3	Měření kontaktního úhlu	- 44 -
2.5.4	Skenovací (Rastrovací) elektronový mikroskop (SEM).....	- 45 -
2.5.5	Infračervená spektroskopie (IČ)	- 46 -
2.5.6	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	- 46 -
3.	Výsledky a diskuze	- 48 -
3.1	<i>Rozpustnost 1 – absorpce a rozpustnost.....</i>	- 49 -
3.1.1	Hodnoty absorpce a rozpustnosti neupraveného vzorku CMC (30g /l) .-	- 49 -
3.1.2	Graf – absorpce, mrazící cykly	- 49 -
3.1.3	Graf - rozpustnost mrazící cykly	- 50 -
3.2	<i>Rozpustnost 1 – chemické síťování.....</i>	- 50 -
3.2.1	Graf - absorpce EDMA + AIBN	- 50 -
3.2.2	Graf - rozpustnost EDMA + AIBN	- 51 -
3.2.3	Graf - absorpce 1,4-butanediol diglycidyl ether.....	- 52 -
3.2.4	Graf - rozpustnost 1,4-butanediol diglycidyl ether.....	- 52 -
3.2.5	Graf - absorpce epichlorhydrin.....	- 53 -
3.2.6	Graf - rozpustnost epichlorhydrin.....	- 53 -
3.2.7	Graf - absorpce kationaktivní prostředek	- 54 -
3.2.8	Graf - rozpustnost Kationaktivní prostředek	- 54 -
3.2.9	Graf - absorpce kyselina citrónová.....	- 55 -
3.2.10	Graf - rozpustnost kyselina citrónová.....	- 55 -
3.2.11	Graf - absorpce kyselina jantarová	- 56 -
3.2.12	Graf - rozpustnost kyselina jantarová.....	- 56 -
3.3	<i>Rozpustnost 2 – alternativní způsob měření rozpustnosti</i>	- 57 -
3.4	<i>Srovnání metod rozpouštění</i>	- 57 -
3.5	<i>Měření kontaktního úhlu.....</i>	- 58 -
3.6	<i>Radiační síťování.....</i>	- 60 -

3.6.1	Graf - absorpce radiační síťování filmy	- 60 -
3.6.2	Graf - rozpustnost radiační síťování filmy	- 61 -
3.6.3	Graf - absorpce radiační síťování roztoky	- 62 -
3.6.4	Graf - rozpustnost radiační síťování roztoky.....	- 62 -
3.7	<i>Vakuová plazma</i>	- 63 -
3.7.1	Graf - vakuová plazma absorpce	- 63 -
3.7.2	Graf - vakuová plazma rozpustnost	- 63 -
3.8	<i>SEM</i>	- 64 -
3.9	<i>IČ analýza</i>	- 66 -
3.10	<i>AFM</i>	- 68 -
4.	Závěr	- 70 -
5.	Použitá literatura	- 72 -
	Seznam obrázků.....	- 76 -
	Seznam tabulek	- 78 -
	Seznam grafů	- 79 -
	Seznam příloh	- 80 -

Seznam zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
AIBN	azobisisobutyronitril
aj.	a jiné
atd.	a tak dále
BDDGE	1,4-butanediol diglycidyl ether
CMC	karboxymethyl celulóza
CMS	karboxymethyl škrob
EDMA	ethylenglykoldimethakrylát
IČ	infračervená spektroskopie
KP	kationaktivní prostředek
NaCMC	sodná sůl karboxymethyl celulózy
např.	například
obr.	obrázek
SEM	skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop
str.	strana
tab.	tabulka
TUL	Technická univerzita v Liberci
ÚJV	Ústav jaderného výzkumu

Úvod

V dnešní době průmyslového rozvoje jsou přírodní materiály velmi cenným pokladem, avšak nedílnou součástí se staly i jejich modifikace. Na modifikace se využívají různé druhy chemických postupů, které zaručují vylepšení požadovaných vlastností při následném použití výsledného materiálu. Karboxymethyl celulóza (CMC) vzniká chemickou úpravou přírodního materiálu zvaný celulóza. CMC je hojně využívaným materiálem v různých průmyslech, jako např. průmysl textilní, potravinářský či dokonce farmaceutický.

Cílem této diplomové práce je popis jednotlivých přírodních materiálů, které jsou blízké svými vlastnostmi testované karboxymethyl celulóze. Dále jsou zde uvedeny podrobné informace o jednotlivých síťovacích metodách, které byly v rámci této práce zvoleny. Hlavními hodnocenými aspekty práce se staly - absorpce a rozpustnost, které byly hodnoceny na předem připravených filmech viskózního roztoku sodné soli karboxymethyl celulózy.

V experimentální části jsou blíže popsány přístroje, které byly použity ve všech krocích hodnocení vzorků. Nalezneme zde i podrobný popis všech chemických síťovadel, jež byly zvoleny pro tuto práci na základě jejich netoxicity při styku s lidským organismem. Po otestování a naměření všech kvantitativních dat jsme se v práci zaměřili na jejich tabulkové shrnutí, které bylo vloženo do grafické podoby. Grafy jsou následně shrnuty a slovně vyhodnoceny.

1. Polysacharidy

Jedná se o přírodní polymery skládající se z 11 až mnoha tisíc monosacharidových jednotek, které jsou vázány pomocí glykosidických vazeb. Glykosidické vazby vznikají díky reakci dvou hydroxylů, které reagují s poloacetalovými skupinami. V těchto skupinách se uvolňují molekuly vody a molekuly zbylé se spojují s glykosidilickou vazbou. Tyto vazby nereagují s Fehlingovým ani s Tollesonovým činidlem, neboť glykosidové vazby vznikají jen mezi poloacetalovými hydroxyly. Glykosidové vazby rozdělujeme podle toho, na jakých atomech uhlíku vznikají. Tato rozdělení dělíme na lineární a větvené.

Lineární polysacharidy jsou spojeny glykosidovými vazbami nacházející se na 1. a 4. uhlíku. Jiným názvem můžeme tyto polysacharidy nazvat jako celulóza. Polysacharidy větvené obsahují v hlavním řetězci vazby na 1. a 4. uhlíku. Řetězce postranní se připojují pomocí glykosidové vazby na 1. a 6. uhlíku.

Polysacharidy nejsou sladké a nepatří mezi cukry. Funkce polysacharidů je ve většině případů zásobní nebo stavební. Polysacharidy stavební jsou ve vodě téměř nerozpustné a také málo reaktivní. Oproti tomu polysacharidy zásobní po styku s vodou bobtnají a z části se mění na roztok. Je to z důvodu mnohem menšího obsahu vodíkových můstků. Obecný vzorec těchto sacharidů je $C_n(H_2O)_{n-1}$. $n=200-2500$.

Polysacharidy dělíme:

1. podle typu monosacharidových jednotek v makromolekulách
 - a) homopolysacharidy
 - b) heteropolysacharidy
2. podle stavby řetězce
 - a) lineární (nerozvětvené)
 - b) větvené
3. podle funkce
 - a) stavební
 - b) zásobní
 - c) speciální

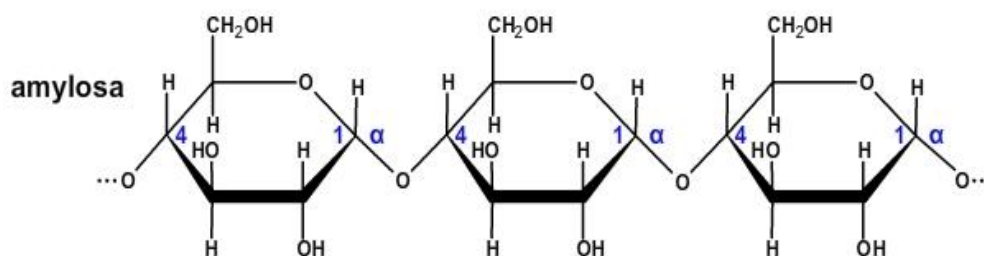
1.1 Škrob

Škrob je makromolekulární sloučenina, kterou produkují některé druhy rostlin, u kterých je jejich konečným produktem na základě fotosyntézy.

1.1.1 Struktura škrobu

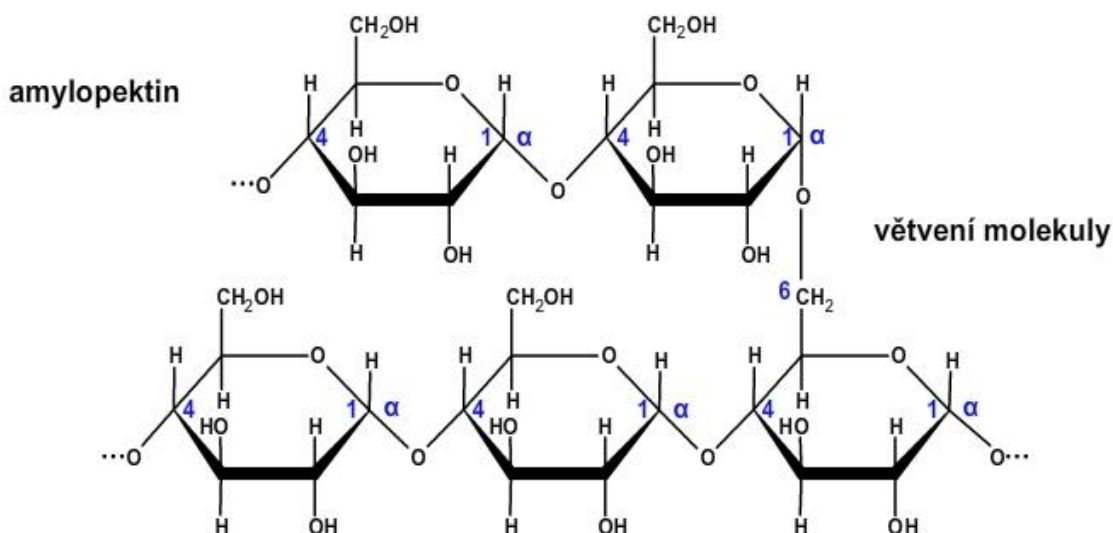
Jedná se o makromolekuly tvořené glukosou vázanou α -glykosidicky. Tato glukosová jednotka se opakuje tisíckrát až deseti tisíckrát. Kromě těchto polysacharidických látek obsahují jednotlivé škroby i malé množství průvodních látek, jakými jsou lipidy, proteiny, a zhruba 10 až 20 % vody. Škroby jsou tvořené pomocí dvou různých polysacharidů, kterými jsou amylosa a amylopektin zobrazených na obrázku 1 a 2.

Amylosa je tvořena lineárním řetězcem, obsahujícím jednotky D-glukosy a jsou navzájem vázány vazbou $\alpha(1,4)$. Tento řetězec má strukturu šroubovice. Do nitra této šroubovice je možné vázat až 20 % jodu. Této vlastnosti se využívá v analytické chemii.



Obr. 1 Chemická struktura amylosy [1]

Amylopektin obsahuje také D-glukosu vázanou vazbou $\alpha(1,4)$ avšak na rozdíl od amylosy připadá na každých 20 až 25 glukosových jednotek jedno rozvětvení, kdy se nový řetězec váže způsobem $\alpha(1,6)$. [2]



Obr. 2 Chemická struktura amylopektinu [1]

1.1.2 Vlastnosti škrobu

Škrob je polysacharid rostlinného původu. Jedná se o bílý krystalický prášek, který je zcela bez chuti a zápachu. Jeho chemický vzorec je stejný jaký má celulóza $(C_6H_{10}O_5)_n$. Amylosy obsahují asi 15 až 25 %. Ta s vodou vytváří koloidní roztok, který na rozdíl od roztoku amylopektinu nepřechází do gelového stavu. Amylopektin se ve studené vodě nerozpouští, jen silně bobtná a mazovatí. Při vyšší teplotě se koloidně rozpouští, a pokud se takto připravený roztok ochladí, pak vznikne gel. Amylopektin a amylosa dohromady vytváří micelární strukturu šroubovicových zrn. [2]

1.1.3 Použití škrobu

Škroby nacházejí obrovské uplatnění v potravinářství, farmacii, ale i v jiných průmyslových oborech. Pro použití v technických oborech se škroby částečně chemicky upravují. Těmito úpravami je např. esterifikace a hydrolyzace. Díky tomu se upraví a zlepší jejich vlastnosti, kterými jsou např. stálost proti tepelným výkyvům, nabobtnávání, aj. Dále se škroby používají v kvasném průmyslu, k výrobě lepidel, nátěrů a apretur, a nebo pro výrobu škrobových derivátů. [2]

1.2 Karboxymethyl škrob

Karboxymethyl škrob (CMS) patří mezi důležité modifikace škrobu. CMS má unikátní vlastnosti, které jsou na základě přítomnosti negativně nabitě funkční skupiny (CH_2COO^-). Původní karboxylové skupiny přeruší uspořádanou strukturu přírodního škrobu a vytváří strukturu gelovou. Díky této modifikaci se zvyšuje rozpustnost a zlepšuje se stabilita při jeho skladování.

CMS má široké spektrum použití v různých průmyslech. Využívá se zejména na zahušťování, stabilizaci, konzervování ve vodě, aj. V průmyslu farmaceutickém a textilním kde je hojně využíván, jako zahušťovadlo past určené pro textilní tisk. Dále se pak využívá jako klíždlo zejména pro hydrofilní příze. [3]

2. Celulózová vlákna

Celulózová vlákna jsou dnes jednou z nejdůležitějších surovin. Jejich spotřeba i význam každým rokem rapidně roste. Přírodní celulózová vlákna jsou textilní surovinou velmi starou. Vlákna z celulózy regenerované se začala průmyslově vyrábět až v průběhu minulého století. Celulózová vlákna lze rozdělit vlákna přírodní a chemická.

Vlákna chemická na bázi celulózy můžeme rozdělit:

- vlákna z regenerované celulózy (viskózová vlákna, měďnatá vlákna)
- vlákna z esterů celulózy (vlákna acetátová)

Přírodní celulózová vlákna zahrnují mnoho různých druhů vláken a můžeme je rozdělit podle jejich původu:

1. Vlákna ze semen – zde se jedná o vlákna, která vyrůstají z pokožky semen. Tato skupina obsahuje velké množství vláken různého původu a je do ní zahrnuta především bavlna, kapok, akon a kokosová vlákna.

2. Vlákna z lodyh listů – do této skupiny patří vlákna získaná z rostlinného lýka a vlákna z listů. Tato skupina se velmi často interpretuje jako vlákna lýková. Skupina zahrnuje např. len, konopí, juta, ramie, manilské či bombayské konopí aj. Do této skupiny jsou také zahrnuta vlákna z rostlin slézovitých jako např. kenaf, vlákna z rostlin Aloe a Agave, aj. V této skupině je zahrnuto mnoho další druhů cenných rostlin, ze kterých jsou vlákna získávána. [4]

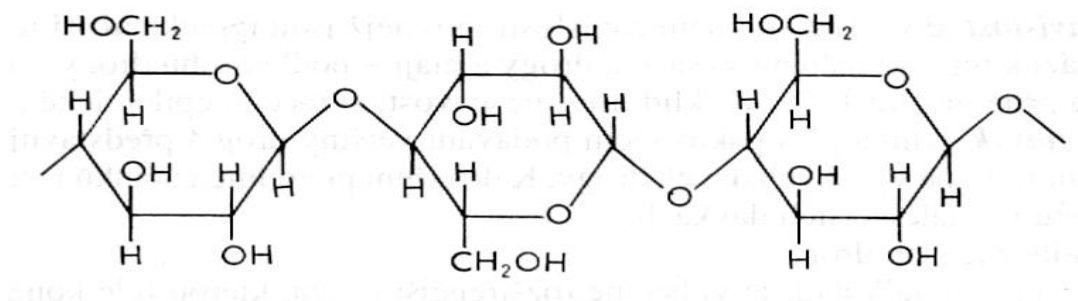
2.1 Celulóza

Celulóza je nejrozšířenější organickou látkou na zemi a tvoří základní jednotku v průmyslovém odvětví, kde je její roční spotřeba takřka stejná jako např. u obilí nebo ropy a dokonce mnohonásobně vyšší než oceli. Ročně se jí fotosyntézou vytváří obrovské množství. Jejím principem je tvorba buněčné stěny v rostlině. Díky tomu získala i svůj název (cellula = buňka). Látky, které v sobě celulóza obsahuje lze dělit na tři velké skupiny:

- 1) Pektocelulóza
- 2) Lignocelulóza
- 3) Kutocelulóza

Textilní vlákna mohou být rozdělena do první a druhé skupiny. Do třetí je zahrnován např. korek. Celulóza je hlavní stavební jednotkou rostlinných pletiv a důležitým zdrojem potravy většiny živočichů. [4], [5]

Elementární složení celulózy je 44,44 % C (uhlík), 6,17 % H (vodík) a 49,39 % O (kyslík). Přísluší jí tedy vzorec $(C_6H_{10}O_5)_n$. Se stejným sumárním vzorcem jaký náleží celulóze se lze setkat i u jiného polysacharidu, kterým je např. škrob. Při testování celulózy se také velmi brzy přišlo na to, že obsahuje hydroxylové skupiny, díky kterým je schopná vytvářet tzv. estery. Chemickou strukturu celulózy lze vidět na obrázku 3. [4]



Obr. 3 Chemická struktura celulózy [6]

2.1.1 Historie celulózy

Ačkoliv bylo chemické složení i struktura celulózy velmi dlouho neznáma byla i tak hojně využívána v řadě průmyslových odvětví. V roce 1837 přišel zlom, ve kterém byl zaznamenán velký úspěch, za jehož zásluhami stál francouzský chemik Anselme Payen, který určil chemickou strukturu a vzorec $C_6H_{10}O_5$ celulózy.

Do počátku 20. let 19. století vědci věřili, že se skládá z několika malých molekul glukózy, ale po letitých experimentech přišel Hermann Staudinger s objevem, že celulóza je kovalentně spojená makromolekula. Dále bylo objasněno, že celulóza má 3 odlišné formy rozpustností, které lze rozdělit na α , β a γ . Nerozpustná celulóza byla označena jako - α , celulóza rozpustná v 17,5 – 18 % NaOH a schopná vysrážet se kyselinou octovou – β a celulóza rozpustná v 17,5 – 18 % NaOH, jež není schopná vysrážet se – γ .

V roce 1992 byla celulóza chemicky syntetizovaná bez použití enzymů. O dva roky později začalo studium přípravy celulózových nanovláken, které byly připraveny ve vodném mediu obsazením různých matic. [5], [7]

V dnešní době se vědci snaží o nalezení nových a lepších alternativ pro úpravu povrchů pro textilní průmysl a medicínu. Úprava povrchů a jejich následná modifikace přitáhla v posledním tisíciletí obrovskou pozornost. Vědci se snaží o nalezení nových aplikací, které by dokázaly otevřít dveře modifikaci, která by byla schopna vylepšit povrchové vlastnosti, ale nezměnila vlastnosti objemové. Dále se hledají nové materiály, které by změnily, nebo nahradily celé doposud zavedené výrobní procesy. [8]

2.1.2 Struktura celulózy

Celulóza je polysacharid, který se skládá z β -glukózy, kde jsou jednotlivé glukózové jednotky spojené pomocí vazby β 1,4. Díky tomu se tvoří dlouhé nerozvětvené řetězce, které jsou ve vodě zcela nerozpustné. Struktura celulózy je tvořena pomocí dlouhých nerozvětvených řetězců. Tyto dlouhé nevětvené polymery celulózy vytváří v buněčných stěnách vyšší struktury, které se nazývají mikrofibrily. Tato vlákna jsou díky tomu v tahu velmi pevná. Celulóza často není jedinou složkou těchto buněčných stěn. Stěny mohou obsahovat mezi mikrofibrilami i tzv. pektin či lignin. Směr růstu buňky určuje uspořádání mikrofibril. Syntézu celulózy umožňuje enzym zvaný celulózasyntáza. Tento enzym je součástí membrány rostlinné buňky. Jedná se o velký komplex, který syntetizuje vždy 36 vláken, které se okamžitě spojují do kompaktní mikrofibrily a tím tak vytváří vazby s buněčnou stěnou. Pohyb tohoto komplexu plazmatickou membránou určuje směr uložení mikrofibrily ve stěně.

Většina živočichů nemá enzym, který by dokázal rozštěpit β 1,4 vazby mezi jednotlivými glukosovými jednotkami. Díky tomuto nedostatku je pro živočichy celulóza nestavitelná a v potravě tvoří tzv. vlákninu, která není v trávicím traktu živočichů stravená. Avšak u některých živočichů se celulóza přeci jen vyskytuje. Konkrétně se jedná o pláštěnce, kteří se nazývají Tunicata. Dalším organismem, který je schopen celulózu štěpit a metabolizovat jsou bakterie. [4]

2.1.3 Vlastnosti celulózy

Jedná se o látku zcela bez chuti a bez zápachu, dále je ve vodě, i většině organických rozpouštědlech nerozpustná. Naopak vodu absorbuje. Je velmi hygroskopická a zvětšuje svůj povrch. Je tvořena atomy uhlíku, kyslíku a vodíku viz $(C_6 H_{10} O_5)_n$. v přírodě vzniká celulóza biosyntézou. Její rozklad může probíhat za pomoci enzymů. Vlastnosti celulózy jsou závislé na jejím polymeračním stupni, ale také na délce řetězce. [5]

2.1.4 Deriváty celulózy

Mnoho různých derivátů celulózy, které jsou nedílnou součástí chemického průmyslu, mohou být vyrobeny z čisté celulózy. Nejvíce a nejčastěji jsou používány deriváty celulózy, které se řadí do tzv. esterů a etherů. U esterů a etherů se jedná o substituční deriváty reagující $-OH$ skupinami.

2.1.4.1 Estery celulózy

Mají zajímavé vlastnosti, především vynikají vysokými hodnotami pevnostních vlastností a spolu s tím i vysokou odolností vůči poškrábání. Jejich zajímavou vlastností je schopnost dosáhnout vysokého lesku následným leštěním součástí, což je zejména známo u leštění brýlových obruč. Výrobky z esterů celulózy mají samolešticí schopnost. Estery celulózy mají rovněž vysokou schopnost odolávat rázovému zatěžování, mají vysokou houževnatost. Z toho důvodu se používají na výrobku zálisků s kovovými součástmi. Pevnostní chování esterů celulózy je výrazně závislé na obsahu vody ve hmotě. Relativně snadno pohlcují vodu z okolního prostředí. Voda pohlcená estery celulózy působí jako změkčovaadlo. Snižuje jejich pevnost a tvrdost, ale na druhou stranu zvyšuje schopnost odolávat úderu, čili zvyšuje jejich houževnatost. [9]

- **Nitrát celulózy (CN)** [10]

Správný název esteru celulózy a kyseliny dusičné je v praxi běžně nahrazován termínem nitrocelulóza. Při esterifikaci všech hydroxylových skupin celulózy by se získal produkt s obsahem dusíku 14,14 %. Běžně používané nitrocelulózy mají obsah dusíku nižší 10,5 až 12,5 %.

Výroba CN

Při výrobě CN se v praxi všeobecně používá nitrační směs, která je složena z kyseliny dusičné, kyseliny sírové a vody. Při dané teplotě a době nitrace lze složením této směsi regulovat stupeň nitrace. Vlastní esterifikace celulózy nitrační směsí probíhá jako rovnovážná reakce v heterogenní fázi a vznikající produkt si zachovává původní vláknitou strukturu celulózy, neboť vznikající ester se v reakčním prostředí nerozpouští. Celá nitrace je prováděna při 30 až 45 °C po dobu 30 min.

Vlastnosti CN

Vlastnosti nitrátu celulózy jsou dána zejména obsahem dusíku a makromolekulovou hmotností. Se stoupajícím obsahem dusíku klesá rozpustnost. Nejčastěji používaným rozpouštědlem je ethanol. CN má 3 typy, kterými jsou A, M, E. Typy CN s nižší molekulovou hmotností a nižší viskozitou jsou používány zejména pro výrobu laků. Viskózní typ se používá hlavně na výrobu fólií pomocí lití.

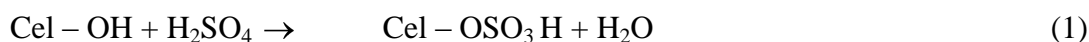
Typy CN

Nitrát celulózy typu A – je používán na nátěrové hmoty obsahující pryskyřice rozpustné v ethanolu a pro nátěrové hmoty s levnými rozpouštědly, kterými jsou např. ethanol a aromatické uhlovodíky. Jejich nátěrové filmy mají sníženou odolnost proti vodě alkoholu i nižší mechanické vlastnosti. Slouží jako politury na dřevo.

Nitrát celulózy typu E – slouží po přidavku změkčovadel, různých pryskyřic a rozpouštědel jako tzv. nitrolaky. U tohoto typu slouží jako rozpouštědla směsi ethylacetátu – butylacetát a butanol – toluen. Vhodně pigmentované nitráty se používají jako základní barvy a emaily. Vysokoviskózní typy poskytují filmy s malou tloušťkou, ale s vysokou pružností, pevností i odolností na povětrnosti. Slouží pro nátěrové hmoty na kůži, tkaniny a papír. Středně viskózní typy poskytují roztoky s poněkud vyšší sušinou, ale s poměrně dobrou odolností filmů na povětrnosti. Používají se na nitroemaily na automobily. Nízkoviskózní typy dávají roztoky s vyšší sušinou a vyšší schopností plnění. Jejich filmy jsou méně pružné a mají nízkou odolnost proti povětrnosti. Slouží tedy pro nátěry dřeva, tužek, kovů, aj.

Acetát celulózy (CA) [10]

Acetát celulózy se připravuje mnohem obtížněji, než tomu bylo u nitrátu celulózy. Celulózu lze přímo esterifikovat jen pomocí kyseliny mravenčí. Vzniklý derivát je však nestabilní. Při reakci s ostatními karboxylovými skupinami se dosáhne jen nízkého esterifikačního stupně a při zvýšené teplotě nebo za přítomnosti silné anorganické kyseliny se celulózové řetězce destruuují. V praxi se nejlépe osvědčila esterifikace celulózy směsí kyseliny octové a acetanhydridu za přítomnosti kyseliny sírové jako katalyzátoru.



Reesterifikace může nastat též působením acetanhydridu.

Výroba

Při výrobě se vychází z bavlněného lintersu nebo z vysoce bílé, dokonale homogenní sulfitové celulózy o obsahu α -celulózy až 98 %. Před esterifikací se materiál často 1 až 2 hodiny aktivuje bobtnáním v kyselině octové. K Aktivované celulóze se přidává acetanhydrid, kyselina octová, methylenchlorid a malé množství kyseliny sírové. Esterifikace probíhá za pokojových teplot a míchání do úplného rozpuštění všech celulózových vláken. Žádoucího polymeračního stupně se dosáhne odbouráváním, které je regulováno teplotou.

Vlastnosti

Všechny typy acetátů celulózy jsou bezbarvé, transparentní a stálé na světle. Jsou samozhášivé a mají vynikající tepelnou odolnost. Triacetát se svou elektrickou pevností a tepelnou odolností je surovinou vhodnou pro elektroizolační fólie. Acetáty pro vstřikování se pro zlepšení zpracovatelnosti a zvýšení houževnatosti změkčují ftalátovými nebo fosfátovými změkčovadly.

Typy

Vyrábí se několik typů, které se liší obsahem vázané kyseliny octové a molekulovou hmotností. Obsah vázané kyseliny octové ovlivňuje rozpustnost, vodovzdornost i zpracovatelnost. Nejlepší vodovzdornost mají plně esterifikované typy. Acetát celulózy pro vstřikování se vyrábí buď silně, nebo slabě hydrolyzovaný. Podle

požadovaných požadavků na fólie se vyrábějí acetáty s obsahem vázané kyseliny octové 56 až 57 %, nebo tzv. triacetáty s 60 až 62,5 % vázané kyseliny octové.

2.1.4.2 Ethery celulózy

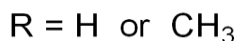
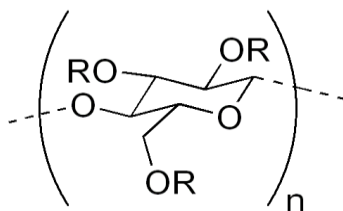
Vznikají z alkaliceleulózy účinkem benzylchloridu nebo ethylchloridu. Jedná se o polymery, které jsou ve vodě rozpustné. Některé z nich jsou rozpustné i v organických rozpouštědlech, díky tomu jsou využívány jako pomocné prostředky v textilním průmyslu, do pracích prostředků. Jsou významné pro výrobu lepidel na papír či tapety. Dále jsou využívány jako stabilizátory při suspenzní polymeraci. Jedním z nejdůležitějších a široce využívaným etherem celulózy je tzv. karboxymethyl celulóza (CMC), jejíž iontový charakter je $\text{Cell} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-\text{Na}^+$. [10], [4]

2.1.5 Použití celulózy

Díky její výborné dostupnosti našla využití v mnoha průmyslových odvětvích. Surová celulóza je získána na základě prvotního odstranění nežádoucích látek ve dřevě, kterými jsou například hemicelulóza, nebo lignin. Hlavní použití celulózy spočívá jako obvazový materiál v medicíně nebo jako vata. Dále je hlavní složkou papíru (díky své pružnosti a specifické hmotnosti), lepenek a je využívána pro výrobu cigaretových papírků. Uplatnění našla i jako balicí materiál, nebo příprava hygienických potřeb.

2.2 Methylcelulóza [11]

Methylcelulóza je organickou polymerní sloučeninou odvozenou od celulózy. V čisté formě jde o bílý prášek, který po rozpuštění ve studené vodě (v teplé vodě je nerozpustný) tvoří viskózní roztok nebo gel. Jedná se o látku netoxickou, nealergenní a při běžném množství o látku bez jakýchkoliv nežádoucích účinků avšak ve velkých dávkách může způsobovat střevní potíže. Chemická struktura je zobrazena na obrázku č. 4.



Obr. 4 Chemická struktura methylcelulózy [12]

2.2.1 Výroba methylcelulózy

Nejedná se o látku, která se vyskytuje přirozeně, ale vyráběna synteticky zahříváním celulózy se zásaditým roztokem a za přítomnosti methylchloridu. Chemicky je methylcelulóza methylether celulózy. Atomy vodíku jsou u některých hydroxylových skupin (-OH) celulózy substituovány methylovými skupinami CH_3 , a tím tvoří skupiny $-\text{OCH}_3$. Podle počtu nahrazených hydroxylových skupin mohou být připraveny různé druhy methylcelulózy. Tyto druhy se také mohou lišit průměrnou délkou polymerních řetězců.

2.2.2 Použití methylcelulózy

Methylcelulóza má extrémě velkou škálu použití. Používá se v průmyslu potravinářském jako emulgátor, stabilizátor, zahušťovadlo a plnidlo při výrobě pekařských výrobků, cukrovinek nebo žvýkaček. V průmyslu farmaceutickém je využívána při potížích se zácpou, neboť methylcelulóza se v trávicím traktu nevstřebává, ale prochází jím nezměněna. Dále se využívá na výrobu lubrikantů, umělých slz a slin, na šlichtování papíru a textilu nebo při výrobě lepidel a pojiv, aj.

3. Karboxymethylcelulóza (CMC)

Jedná se o polysacharid, který obsahuje skupiny karboxylové (-COOH) a zároveň hydroxylové (-OH). Karboxymethylcelulóza (CMC) je získávána z přírodní celulózy pomocí chemické modifikace. CMC v podobě sodné soli je ve vodě rozpustná.

3.1 Historie CMC

První zmínka o vyvinutí CMC byla již během první světové války. Vyrábět se začala v Německu ve třicátých letech. Od roku 1947 se CMC začala vyrábět i v USA. K obrovskému nárůstu výroby došlo s výrobou syntetických pracích prášků. Zároveň s tím se CMC začala využívat i v mnoha dalších průmyslových oborech. Historie vzniku výroby CMC na území ČR sahá do poloviny začátku šedesátých let 19. století. Technologie, která byla tehdy odzkoušena, se využívá s některými dílčími úpravami dodnes. [13]

3.2 Výroba CMC

Karboxymethylcelulóza se vyrábí z celulózy, převedené působením hydroxidu sodného na reaktivní alkalixelulózu, která se eterifikuje chloracetátem sodným. Chloracetát sodný se připravuje reakcí kyseliny monochloroctové s uhličitánem sodným. Větší část vyrobené CMC, která obsahuje 40 % vlhkosti, se dále zpracovává sušením. [14]

3.3 Struktura CMC

CMC je svou strukturou stejná, jako je polymerní řetězec β 1,4 přírodní celulózy. Rozdíl mezi CMC a přírodní celulóзой je ve velikosti makromolekul, které jsou u CMC kratší než u přírodní celulózy. Pokud má CMC jednu z hydroxylových skupin substituovanou, pak je tato CMC považována za nejpříjemnější. Na základě přípravy u ní můžeme dosáhnout různých stupňů polymerace. Polymerace, které jsou nejvíce průmyslově využívané, se nacházejí v rozmezí od 0,5 do 1,5 substituovaných -OH skupin na jednu monomerní jednotku. [15]

3.4 Vlastnosti CMC

CMC je bílé nebo nažloutle zbarvený krystalický prášek, který není toxický, je bez zápachu i chuti. Na rozdíl od celulózy, která není ve vodě rozpustná u CMC, je tomu naopak. Po rozpuštění vytváří velmi viskózní roztok, který je bezbarvý. Základní vlastnosti jsou závislé na třech důležitých faktorech, kterými jsou – molekulární hmotnost, průměrný karboxylový obsah na jednotku anhydroglukosy a distribuce karboxylových substituentů. Hlavní vlastností, díky níž je CMC využívána, je její viskózní struktura a flokulace. [16]

CMC je rozpustná ve vodě, je schopna tvořit filmy odolné vůči rozpouštědlům či tukům, neovlivňuje fyziologické vlastnosti a je zdravotně nezávadná vůči lidskému organismu.

3.5 Použití CMC

CMC je díky svým vlastnostem velmi hojně využívána v mnoha odvětvích průmyslu, jako např. v textilním, kosmetickém, farmaceutickém nebo potravinářském. V textilním průmyslu se využívá pro zahušťování šlichtovacích lázní nebo jako zahušťovadlo vodních rozpouštědel. V průmyslu kosmetickém se zpracovává do krémů, či gelů pro zevní použití. Ve farmacii je používána na výrobu obvazového materiálu, náplastí s postupně uvolňujícím se léčivem a je základní složkou prášků, které mají postupné uvolňování léčiv. Dále je využívána pro výrobu osobních hygienických potřeb. Do potravinářského průmyslu je zahrnována pro výrobu zahušťovadel do sirupů nebo pudinků. Velkou nevýhodou CMC je její nízká odolnost proti světlu, nebo škůdcům.

4. Síťování

Zesítnění materiálu může být prováděno třemi způsoby. Jedná se o síťování fyzikální, chemické a radiační. Hlavním faktorem je u těchto metod stupeň zesítnění. Pokud bude tento stupeň optimální lze dosáhnout struktury hydrogelu, který bude pevný, ale zároveň pružný. Pokud je stupeň zesítnění vysoký vytváří se struktura křehčí.

4.1 Fyzikální síťování

Ve skupině termo-reverzibilních hydrogelů je jedním z největších členů hydrofóbně modifikovaná celulóza. Když jsou hydroxylové skupiny částečně nahrazovány methyl skupinami nebo hydroxypropylovými skupinami, pak jsou některé vodíkové vazby zamezeny a výsledné deriváty se stávají ve vodě rozpustné. Při zahřátí vodných roztoků na určitou teplotu dochází díky hydrofobní interakci ke vzniku reverzibilních fyzikálních gelů. HPCM má vyšší teplotu gelování než MC. Díky tomu se tvoří pevnější gely s rovnocennější substitucí a molekulární hmotností. Díky tomu existují důkazy, že gelování z derivátů celulózy je výsledkem vyloučení vody z více methylovaných oblastí polymerů. Studie dokazují, že hydrofobní interakce a vodíkové vazby přispívají k tepelně reverzibilnímu gelování vodného roztoku methylcelulózy. Při tomto způsobu síťování dochází ke střídání teplotních skoků na základě střídání teplých a chladných cyklů. Střídání cyklů dokazuje, že MC následně vykazuje ve studené vodě vyšší míru gelování. [17]

4.2 Chemické síťování

Na základě struktury a bobtnání hydrogelů, které jsou na bázi celulózy, se často vyžaduje přidání chemických síťovadel. To zaručuje zesítnění sítí testovaných vzorků. Díky síťovacím činidlům dochází ke tvorbě struktur, které poskytují můstky mezi řetězci sousedních makromolekulárních řetězců. [18]

Díky délce polymerních řetězců stačí pouze malé množství již zmíněných síťovacích činidel. I díky malému množství je možné dosáhnout požadované nerozpustnosti ve většině rozpouštědel. Množství činidel je závislé i na molekulové hmotnosti polymeru. Čím je polymer hustěji zesítněn, tím obtížněji pronikají do polymeru nízkomolekulární látky a díky tomu se stává méně navlhavý a bobtnavý. [19]

Některé bifunkční molekuly se používají jako síťovadlo pro celulózu, nebo její deriváty. Principem je kovalentní vázání různých molekul polymeru v trojrozměrné hydrofilní síti. Pokud jsou hydrogely síťovány při určitých teplotách při jednofázovém režimu, pak zůstávají neporézní, avšak pokud jsou síťovány v režimu dvoufázovém, pak se mohou stát mikroporézní. Neporézní hydrogely nejsou příliš závislé na teplotě síťování. Naproti tomu mikroporézní hydrogely mohou být lépe zesíťení při delších časech samotného síťování. [18]

4.3 Radiační síťování

4.3.1 Plazma

Plazma je plyn nabitých a neutrálních částic vykazující kolektivní chování. Tyto kladné a záporné náboje se vyrovnávají a plazma je tak navenek elektricky neutrální, avšak uvnitř je vodivá a reaguje na elektrické a magnetické pole. Plazma je označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Nanesením plazmatu v tenké vrstvě se dosáhne upravení povrchových vlastností. Podle vlastností nanášené látky může materiál odolávat např. vysokým teplotám, korozi, může být tvrdší a pevnější, superhydrofobní atd. Síťování plazmatem je možné ovlivnit i přidavkem chemických síťovadel nebo použitím různých druhů plynů (např. vodní páru nebo N, Ar, He). [20] Takto opracované materiály se mohou používat např. ve zdravotnictví nebo strojírenství.

4.3.2 Gama záření

Záření gama je na základě inicializace svých energií chemických procesů pomocí elektromagnetických vln (gama). U některých polymerů je potřebné přidat síťovací činidla pro zlepšení výsledných vlastností materiálu, snížení hořlavosti nebo k redukci potřebných dávek záření. Při záření dochází k rozpadu C-H vazeb, díky čemuž se tvoří síť spojená z volných radikálů mezi sousedními řetězci a vzniku C-C vazeb. Hlavním parametrem gama záření je dávka ozáření potřebná pro odpovídající stupeň zesíťení materiálu. Toto záření se nejvíce využívá pro radiační sterilizaci zdravotnických produktů a potravin. [21]

2. Experimentální část

Experimentální část byla zaměřena na několik odlišných způsobů síťování karboxymethyl celulózy (CMC). Jednalo se o síťování fyzikální, chemické a radiační. V této diplomové práci byly zvoleny dva hlavní směry měření, a to absorpce a rozpustnost. Data získaná z níže uvedených experimentů byla vyhodnocena a zpracována do tabulek a grafů.

2.1 Přístroje a zařízení

Testování absorpce a rozpustnosti bylo prováděno za pomoci laboratorních přístrojů. Tyto přístroje napomáhaly k získání potřebných dat pro celkové vyhodnocení práce.

1. Digitální váha - *Adventurer – Pro*
2. Magnetická lázeň
3. Ultrazvukové míchadlo
4. Horkovzdušná sušárna – *Venticell*
5. Chladnička BEKO TSE 1283
6. Měření povrchového napětí
7. Přístroj na hodnocení rozpustnosti – jiný způsob měření rozpustnosti
8. Quorum Q150R ES
9. Skenovací (Rastrovací) elektronový mikroskop (SEM)
10. Infračervené spektroskopie (IČ)

1. Digitální váha – Adventurer – Pro

Váha Adventurer – Pro (viz Obr. 5) je váha velmi přesná, dokáže extrémně rychle zvážit a sumarizovat vážený materiál. Hodnoty, získané pomocí tohoto přístroje jsou udávány v g. Adventurer - Pro má dvouřádkový podsvícený displej a ochranný kryt, který je ze všech stran pro zamezení ovlivnění hodnot hmotnosti. Uvnitř přístroje je indikátor ustálení, díky němuž je zaručena rychlost pro získání hodnot hmotnosti vážených vzorků.



Obr. 5 Digitální váha Adventurer – Pro

2. Ultrazvuková lázeň

Pracuje na principu tvorby ultrazvukových vln ve vodní lázni. U tohoto míchadla lze nastavit frekvenci tvorby vln a času, po který je roztok míchán.



Obr. 6 Ultrazvukové míchadlo [22]

3. Magnetické míchadlo

Magnetické míchadlo (viz Obr. 7) pracuje na principu vytváření magnetických vln, které rozpohybují magnet, který je přidáván do roztoku. Pracovní deska je u tohoto míchadla kovová (Silumin) a je potažena keramickou vrstvou. Otočným spínačem je možné nastavení otáček v rozmezí 30 – 1400 ot/min. Nastavené hodnoty jsou zobrazené na dvouřádkovém LCD displeji. Další vlastností tohoto míchadla je možnost nastavení teplotního rozsahu až do + 250 °C. Maximální teplota pracovní plochy + 300 °C.

Míchadlo obsahuje teplotní čidlo, které je schopno konstantně udržovat nastavenou teplotu. Maximální možný objem pro míchání je 20 l.



Obr. 7 a) Magnetické míchadlo [22], b) magnety [23]

4. Horkovzdušná sušárna – Venticell

Horkovzdušná sušárna Venticell (viz Obr. 8) zaručuje díky nucené cirkulaci vzduchu homogenní rozložení teploty ve všech procesech sušení a ohřívání. Venticell je vhodná hlavně pro materiály s vysokou vlhkostí. Teplotní rozsah sušárny je od 10 °C nad okolní teplotu do 250°C až 300°C. Uvnitř jsou 2 patra tvořené nerezovými rošty. Možnost nastavení požadovaných programů sušení zajišťuje dvouřádkový LCD displej a ovládací prvky umístěné přehledně na fóliové klávesnici. U přístroje je možno nastavit až 6 různých programů. Další vlastností této sušárny je možnost nastavení časového spínače pro zapnutí a vypnutí přístroje.



Obr. 8 Horkovzdušná sušárna Venticell

5. Domácí chladnička BEKO TSE 1283

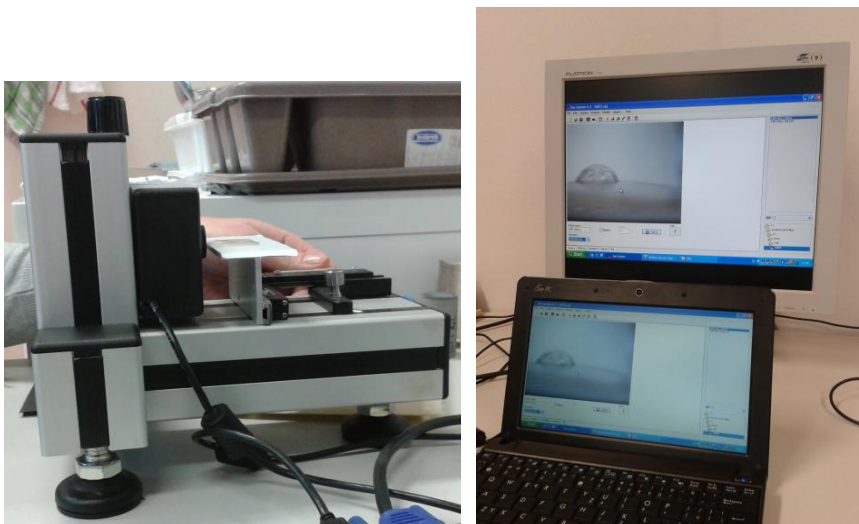
Jedná se o domácí chladničku o rozměrech 54 x 84 x 60 cm. Chladnička je vybaven integrovaným mrazicím boxem o objemu 13 litrů. Mrazicí výkon boxu je 2 kg/24 hod. Teplota mrazicího boxu je – 15 °C až – 18 °C.



Obr. 9 Domácí chladnička BEKO TSE 1283 [24]

6. Měření kontaktního úhlu

Kontaktní úhel byl hodnocen pomocí přístroje obsahující několikanásobně zvětšující kameru snímající aplikovanou kapku na hodnocený materiál. Tato kamera je propojena s počítačem, v němž je díky snímacímu tlačítku fotograficky zaznamenána nanesená kapka. Vyhodnocení povrchového napětí probíhalo za pomoci počítačového softwaru s názvem See. Tento program ukládá naměřená data i získané fotografie.



Obr. 10 a) Zvětšovací kamera, b) počítač obsahující program See

7. Přístroj pro hodnocení rozpustnosti 2 – alternativní způsob měření rozpustnosti

Přístroj (viz Obr. 11) se skládá z recirkulační jednotky a nádoby s tekutinou. Tekutina je pomocí recirkulační jednotky ohřívána na požadovanou teplotu. Tu je možné nastavit díky tlačítkům umístěným na přední straně přístroje, pod malým LCD displejem na němž lze sledovat nastavenou teplotu po celou dobu měření. Možný rozsah teplot na přístroji je v rozmezí od -40°C do 100°C .



Obr. 11 Julabo F12 s nádobou pro termolázeň

8. Quorum Q150R ES

Quorum Q150R ES (viz Obr. 12) je důležitý přístroj pro přípravu vzorků, které budou pozorovány na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Přístroj je schopen naprašovat (napařovat) na vzorky ušlechtilé kovy (platinu, stříbro, zlato, atd.) respektive uhlík.



Obr. 12 Quorum Q150R ES

9. Skenovací (Rastrovací) elektronový mikroskop – SEM

Přístroj SEM (viz Obr. 13) se využívá pro zobrazení topografie povrchů a chemického složení zkoumaných vzorků. Principem jeho funkce je tzv. bombardování

povrchu vzorku svazkem primárních elektronů. Následně skenuje měřený povrch bod po bodu.



Obr. 13 Skenovací (Rastrovací) elektronový mikroskop

10. Infračervená spektroskopie (IČ)

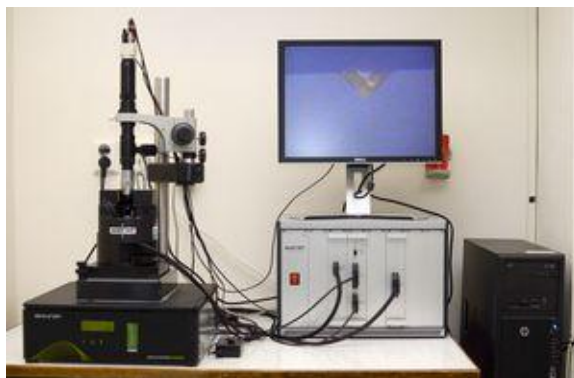
Přístroj pro IČ (viz Obr. 14) pracuje za účelem identifikace a strukturní charakterizace organických a anorganických látek. Jedná se o interferenci spektra, která se měří po průchodu vzorkem. Důležitou součástí přístroje je matematická metoda Fourierovi transformace, která slouží pro získání klasických spektrálních záznamů.



Obr. 14 Zařízení IČ

11. Mikroskopie atomových sil (AFM)

Přístroj se používá k mapování 3D povrchu materiálu a je chopen subatomárního rozlišení. Mikroskop dokáže pracovat v kontaktním i bezkontaktním módu.



Obr. 15 Zařízení AFM

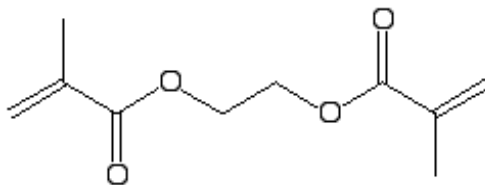
2.2 Použité chemikálie

V této podkapitole jsou blíže popsány jednotlivé chemikálie, které byly použity pro chemické síťování CMC. Jsou zde uvedeny jednotlivé chemické vzorce, včetně reakcí mezi jednotlivými chemikáliemi a CMC.

1. Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA) + azobisisobutyronitril (AIBN)
2. 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)
3. Epichlorhydrin
4. Kationaktivní prostředek (KP)
5. Kyselina citrónová
6. Kyselina jantarová

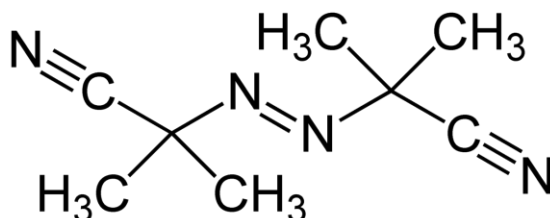
2.2.1 Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA) + azobisisobutyronitril (AIBN)

Prvním síťovacím činidlem zvoleným v této práci se stalo činidlo s názvem Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA). Jedná se o bezbarvou tekutinu, která je využívána pro tvorbu vazeb mezi makromolekulárními skupinami, díky níž se tvoří gelový bod již při nízkých koncentracích. Její sumární vzorec je $C_{10}H_{14}O_4$.



Obr. 16 Chemická struktura Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA)

Aktivátorem radikálové polymerace byl zvolen Azobisisobutyronitril (AIBN). Jedná se o bílou krystalickou látku, hořlavou při vyšších teplotách, proto je nutné uchovávat ji v prostředí chladicího boxu.



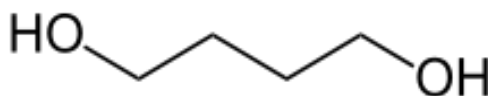
Obr. 17 Chemická struktura Azobisisobutyronitril (AIBN)



Obr. 18 Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA) a Azobisisobutyronitril (AIBN)

2.2.2 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)

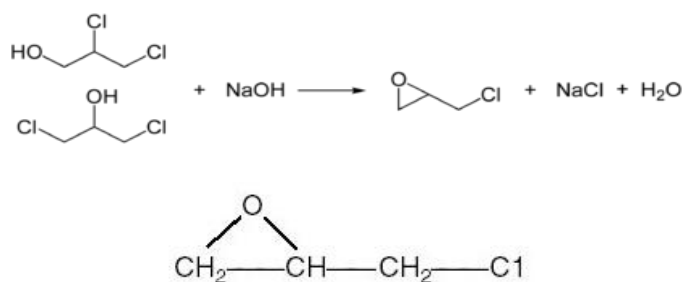
1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE) je organická sloučenina, jejíž chemický vzorec je $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Jedná se o bezbarvou viskózní tekutinu schopnou odolávat vysokým teplotám. Je využíván v průmyslovém odvětví, ale také v odvětví farmacie. Zde se jeho užívání doporučuje jen v opravdu malých dávkách, neboť při vyšším dávkování by mohl způsobit zdravotní problémy.



Obr. 19 Chemická struktura 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)

2.2.3 Epichlorhydrin

Jedná se o reaktivní chloroorganickou látku, která je ve vysokém množství zdraví škodlivá. Zdroje uvádí, že se jedná o látku toxickou, která je ve vysokých koncentracích velmi nebezpečná. Epichlorhydrin je čirá tekutina, která je zápachem velmi podobná česneku. Tato látka je hojně využívána v chemickém průmyslu. Je však zajímavé, že i když se jedná o látku toxickou, je zpracovávána i v průmyslu farmaceutickém, kde se pracuje s velmi nízkými dávkami za přísných podmínek.



Obr. 20 Chemická struktura epichlorhydrinu

2.2.4 Kationaktivní prostředek (KP)

Kationaktivní přípravek použitý při následujícím experimentu lze v chemii popsat jako Texamin ECE. Jedná se o polyheterocyklickou tekutou sloučeninu, která je kationaktivní. Využívá se pro úpravu povrchové struktury měřeného vzorku.

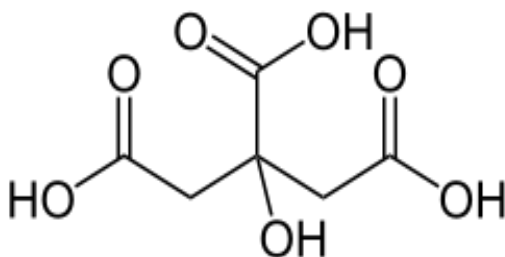
Složení kationaktivního prostředku:

Název: TEXAMIN ECE

Obsah: Ethanol; 2 - [(2 - aminoethyl)amino] -; reakční produkty s epichlorhydrinem; ethylenediaminem a 1H – imidazolem.

2.2.5 Kyselina citrónová

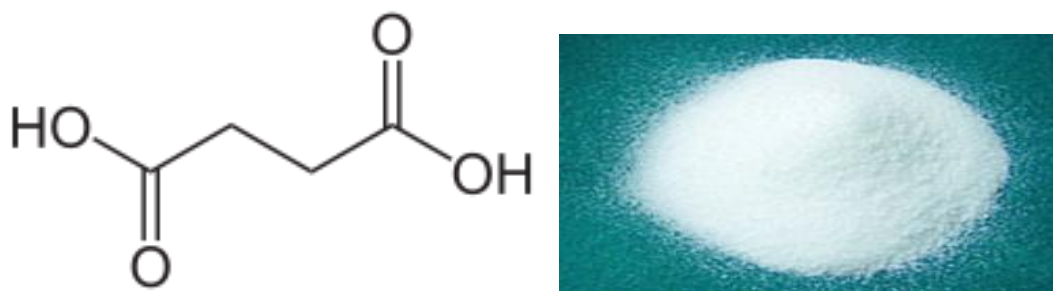
Kyselina citrónová patří do kyselin se slabou karboxylovou skupinou. Jedná se o přírodní kyselinu, která je zdraví neškodná. Její hlavní výskyt v přírodě je v citrusových plodech, kterými jsou zejména citróny, limetky či grepy. Do tohoto experimentu byla zvolena v podobě bílé krystalické látky, která je ve vodě dobře rozpustná.



Obr. 21 a) chemická struktura kyseliny citrónové; b) krystalická podoba kyseliny citrónové

2.2.6 Kyselina jantarová

U tohoto činidla se jedná o nasycenou karboxylovou kyselinu se dvěma karboxylovými skupinami. Pro lidské tělo je nedílnou součástí a je stejně zdravotně nezávadná, jak tomu bylo u kyseliny citrónové. I zde se jedná o bílou krystalickou látku, jež je ve vodě dobře rozpustná.



Obr. 22 a) chemická struktura kyseliny jantarové; b) krystalická podoba kyseliny jantarové

2.3 Metody přípravy a zkoušení vzorků

V této kapitole jsou uvedeny a popsány jednotlivé postupy přípravy vzorků, včetně jejich způsobu testování. Použité koncentrace jsou zapsány v jednotlivých tabulkách u všech použitých materiálů. Základem všech experimentů byla karboxymethyl celulóza připravená v koncentraci 30 g.l⁻¹(vody).

2.3.1 Příprava roztoku CMC

Preferovaným požadavkem všech experimentů bylo dosažení vysoké absorpce s co nejnižší rozpustností materiálu. Pro přípravu filmů byla jako základní složka použita sodná sůl karboxymethyl celulózy (NaCMC, DS 0,7). Jednalo se o sypký granulovaný prášek, který měl lehce nažloutlou barvu. Tento nažloutlý granulát byl přidán do destilované vody v poměru 30g/l, kde se následně při kontaktu obou složek vytvořily tzv. shluky, jež byly na omak tvrdé, ale schopné se postupně samovolně rozpustit. Po úplném rozpuštění CMC vznikl viskózní roztok (viz Obr. 23), který byl připraven k dalšímu zpracování. Časový horizont, při kterém docházelo k postupnému rozpouštění CMC na viskózní roztok, trval cca jeden týden. V tomto úseku bylo nutné občasné promíchání skleněnou tyčinkou. Nádoba s roztokem byla umístěna v laboratoři při pokojové teplotě cca 20°C.



Obr. 23 Viskózní roztok CMC

Vzniklý roztok s hladkou strukturou bylo možné použít k následné přípravě filmů (viz Obr. 24). Pro tuto přípravu byla zvolena silikonová forma s nepřilnavým povrchem. Před použitím musela být řádně omyta a vypláchnuta, aby se do gelu nedostaly nečistoty. Do připravené formy byl vlit roztok o definovaném množství, které se rozlilo na dno silikonové formy s hladkým dnem s definovanou velikostí. Poté následovalo sušení za pomoci horkovzdušné trouby s regulací proudění vzduchu při teplotě 40°C.



Obr. 24 Film CMC

2.3.2 Příprava vzduchosuchých vzorků CMC pro následná měření

Po přípravě filmů z CMC bylo nezbytně nutné filmy vysušit do tzv. vzduchosuché hmotnosti. Tento krok byl uskutečněn za pomoci horkovzdušné sušárny nastavené na teplotu 105°C. Při této teplotě se vzorky nechaly sušit několik hodin.

V průběhu sušení se filmy průběžně vážily na digitální váze. Vzduchosuchý vzorek byl získán po dvou po sobě jdoucích váženích, při kterých se naměřená hodnota nelišila. V tuto chvíli bylo možné vzorek použít pro následná měření.

2.4 Příprava vzorků a jejich modifikace (sítování)

Příprava vzorků pro následné experimenty byla stanovena na základě různého způsobu sítování. V této části práce jsme se zaměřili, na fyzikální, chemické a radiační sítování za použití několika odlišných sítovacích činidel.

2.4.1 Fyzikální sítování - mrazící cykly

Prvním zvoleným způsobem sítování vzorků byla v práci použita metoda, spočívající na rozdílných teplotních skocích mezi chladicím boxem a pokojovou teplotou 20 ± 2 °C. V tomto experimentu byla použita standardní domácí chladnička značky BEKO TSE 1283 s integrovaným mrazicím boxem. Teplota boxu se pohybovala v rozmezí od -16°C do -18°C.

Při tomto způsobu sítování byl testován film CMC (30g/l) o hmotnosti 0,2g (viz kapitola 2.1.1). Na připravený vzorek byla následně přidána pomocí mikropipety destilovaná voda. Množství vody bylo stejné, jako hmotnost vzorku, tedy 0,2g (CMC) / 0,2g (H₂O). Takto připravený vzorek byl připraven a mohl být vložen do Petriho misek a do mrazicího boxu. Časový interval experimentu trval 16 hodin (8 hodin při teplotě -16 až -18°C a 8 hodin při teplotě cca 20 ± 2 °C). Celkový počet měřených cyklů byl deset. Pomocí této metody byl testován vliv počtu cyklů na stupeň zesítnění CMC, resp. se jednalo o omezení rozpustnosti. Po ukončení všech mrazicích cyklů byly vzorky vyhodnoceny (viz kapitola 2.3.2).

2.4.2 Chemické sítování - postup přípravy vzorků a jejich modifikace

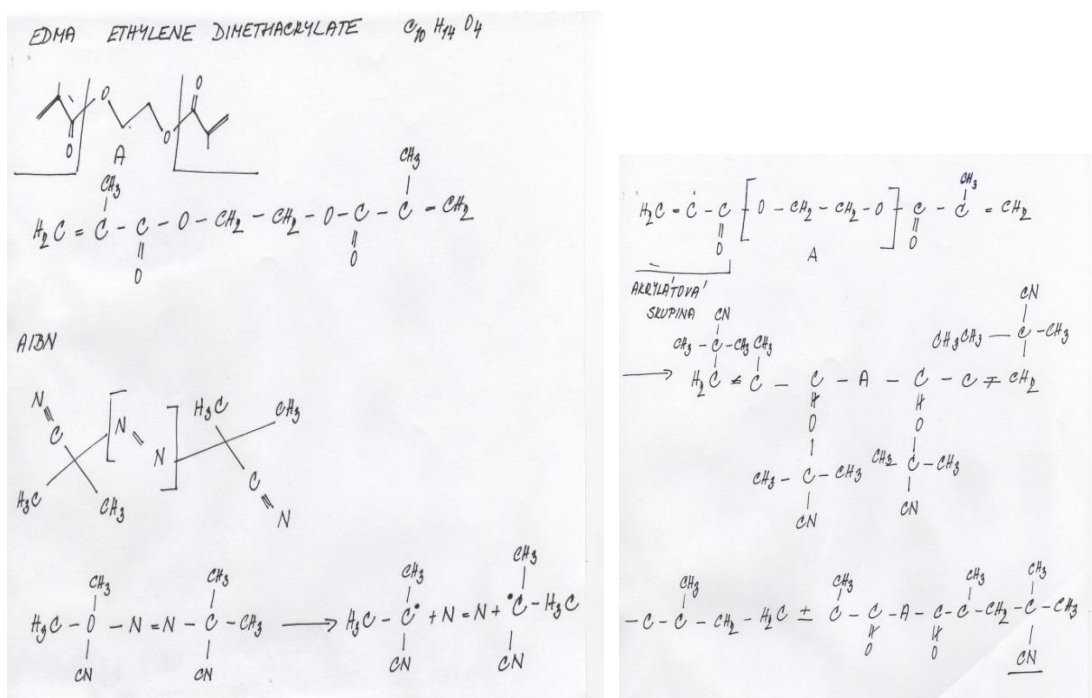
Chemické sítování je založeno na reakcích činidel, které jsou přidány do gelového roztoku čisté CMC. Tato činidla vytváří tzv. můstky mezi sousedními makromolekulárními řetězci. Řetězce se poté mění a vytváří se řetězce nové.

V této kapitole jsou objasněny jednotlivé postupy přípravy vzorků s využitím chemikálií viz kapitola 2.2. U každého činidla je přesný postup přípravy vzorků včetně tabulek s chemickými koncentracemi.

2.4.2.1 EDMA+AIBN

Kombinace těchto dvou složek byla zvolena na základě studie popsané ve zdroji [25].

Mezi síťovacím činidlem EDMA a aktivátorem AIBN došlo k tzv. radikální polymeraci. Při této reakci došlo k aktivaci dvojné vazby molekuly monomeru. AIBN se důsledkem zahřátí v horkovzdušné troubě na 70°C rozpadlo na radikály, které zanikly a vytvořily se dvojné vazby nenasyceného monomeru. Rychlost celé polymerace je závislá na času rozpadu aktivční látky, teplotě a stabilitě jednotlivých radikálů.



Obr. 25 Chemická reakce CMC + EDMA a AIBN

Pro přípravu filmů na tento experiment byl použit roztok o koncentraci 30g/l. Výsledný roztok vznikl smícháním všech požadovaných látek.

Složení roztoku CMC, EDMA a AIBN:

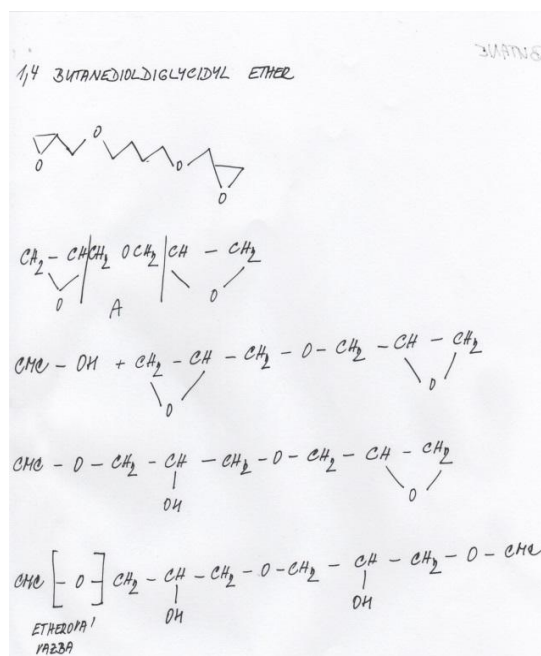
- CMC 15 [ml]
- EDMA 1,2 [ml]
- AIBN 0,015[g]

Po přidání obou látek do gelu čisté CMC bylo velmi důležitým krokem jejich promíchání. K tomu bylo využito ultrazvukové lázně. Vzniklý gelový roztok byl vlit do silikonové formy a umístěn do horkovzdušné sušárny s nastavenou reakční teplotou 70°C. Při této teplotě se film nechal 8 hodin. Po uplynutí reakčního času byla teplota v sušárně přenastavena na 105°C a vzorek nechám doschnout do konstantní hmotnosti (viz kapitola 2.3.2).

2.4.2.2 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)

Literatura, na jejíž základě byl tento experiment uskutečněn je popsán ve studii [26].

V následném experimentu byl pro přípravu filmů využit gel čisté CMC, 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE) a dále 10% roztok persíranu draselného ($K_2S_2O_8$).



Obr. 26 Chemická reakce CMC + BDDGE

BDDGE byl dávkován v různých koncentracích vůči CMC a persíranu, viz Tab. 1.

Tab. 1 Koncentrace CMC, 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE) a persíranu draselného ($K_2S_2O_8$)

Vzorek	CMC [ml]	BDDGE [ml]	$K_2S_2O_8$ [ml]
1	20	0,02	0,2
2	20	0,04	0,2
3	20	0,06	0,2
4	20	0,10	0,2
5	20	0,20	0,2
6	20	0,25	0,2
7	20	0,37	0,2
8	20	0,50	0,2
9	20	0,70	0,2
10	20	1,00	0,2

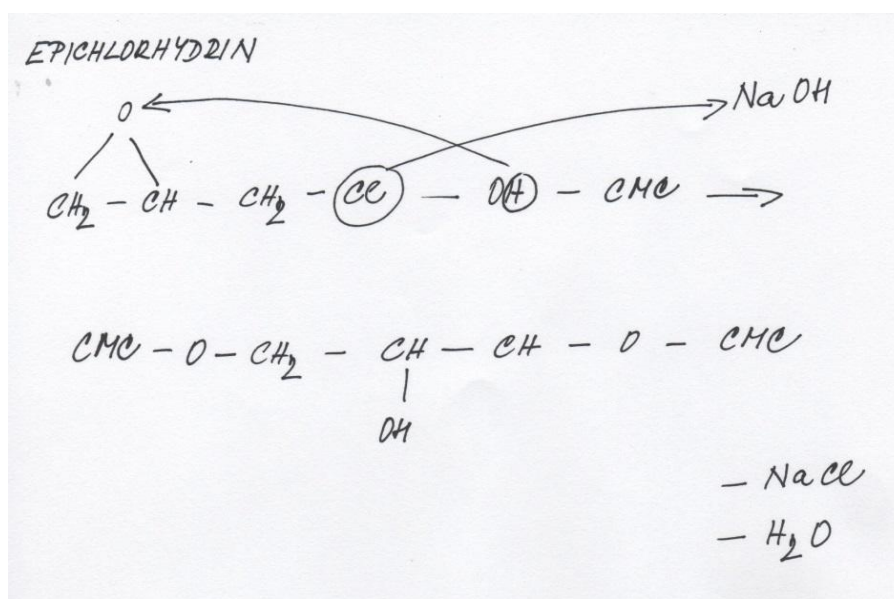
Základní krok přípravy filmů spočíval ve smíchání CMC a roztoku 10% persíranu draselného. Tyto dvě látky bylo nezbytné promíchat za použití ultrazvukového míchadla k zajištění dokonalého promíchání obou látek do hladkého gelu. Připravený gel byl rozlit do jednotlivých kádinek o stejném objemu 20ml. Následovalo postupné přidání určitého množství viskózní tekutiny BDDGE, kterou bylo nutno do gelu dobře zpracovat buď za pomoci skleněné tyčinky, nebo opětovným využitím ultrazvukového míchadla. Dále se roztoky vlily do silikonových forem a vložily do horkovzdušné sušárny nastavené na reakční teplotu 80°C po dobu 1hod. Po hodině byla teplota zvýšena na 105°C a vzorky dosušeny (viz kapitola 2.3.2).

2.4.2.3 Epichlorhydrin

Experiment, v němž bylo zvoleno síťovací činidlo epichlorhydrin, bylo uskutečněno na základě studie [27].

Příprava filmu s tímto činidlem byla složitější, nežli tomu bylo u činidel předchozích, neboť bylo zapotřebí dodržet přesný postup přípravy. Nejprve došlo ke

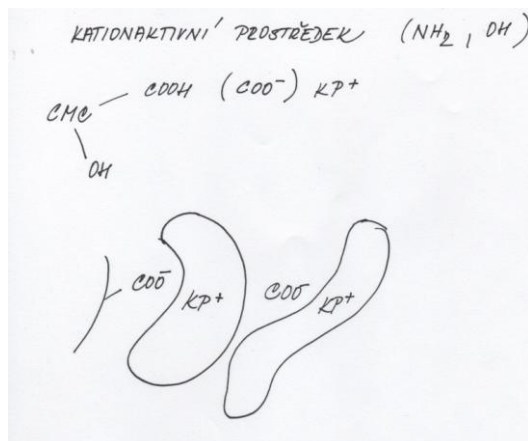
smíchání 5g suchého granulátu NaCMC a 50g 17,5% hydroxidu sodného (NaOH). Tento roztok bylo zapotřebí zahřát na 50°C a za stálého míchání zahřívát po dobu 20min. Poté se do zahřáté směsi přidalo 50g epichlorhydrinu a 50g amoniaku (NH₃). Přidáním a promícháním všech potřebných látek vznikl roztok, který byl vlit do silikonové formy a vložen do horkovzdušné sušárny při reakční teplotě 40°C. Zde se nechal po dobu 4 hodin pracovat. Po uplynutí stanoveného času byla forma vyjmuta ze sušárny. Již po zhodnocení pouhým okem bylo zřejmé, že se nejedná o klasický film, jako v předešlých experimentech, ale o rosolovitý gel. Ten bylo nutné za pomoci vakuové nádoby a ethylalkoholu přefiltrovat. Filtrace se pětikrát opakovala. Tím se docílilo odstranění přebytečného epichlorhydrinu, který ulpěl na povrchu. Po dokončení filtrace se získaný gel vložil zpět do silikonové formy a následně do horkovzdušné sušárny nastavené na 105°C. Za této teploty vznikl vzduchosuchý film, který se mohl dále použít pro testování za stejných podmínek (viz kapitola 2.3.2).



Obr. 27 Chemická reakce CMC + Epichlorhydrin

2.4.2.4 Kationaktivní prostředek (KP)

Kationaktivní prostředek není stejně jako EDMA + AIBN klasické síťovadlo, ale díky jeho použití dojde ke změně struktury povrchu, která omezuje přístup vody k CMC. CMC obsahuje COOH, které jsou záporně anionaktivní. KP je kationaktivní a díky tomu dochází k reakci, která omezuje přístup vody ke vzorku z CMC (30g/l).

**Obr. 28** Omezení rozpustnosti pomocí KP

Postup experimentu připraveného za pomoci činidla KP bylo zcela odlišné od postupů předchozích. Nepracovalo se zde s roztokem CMC, ale s roztoky KP o definovaných koncentracích (viz

), v nichž byl film CMC smáčen.

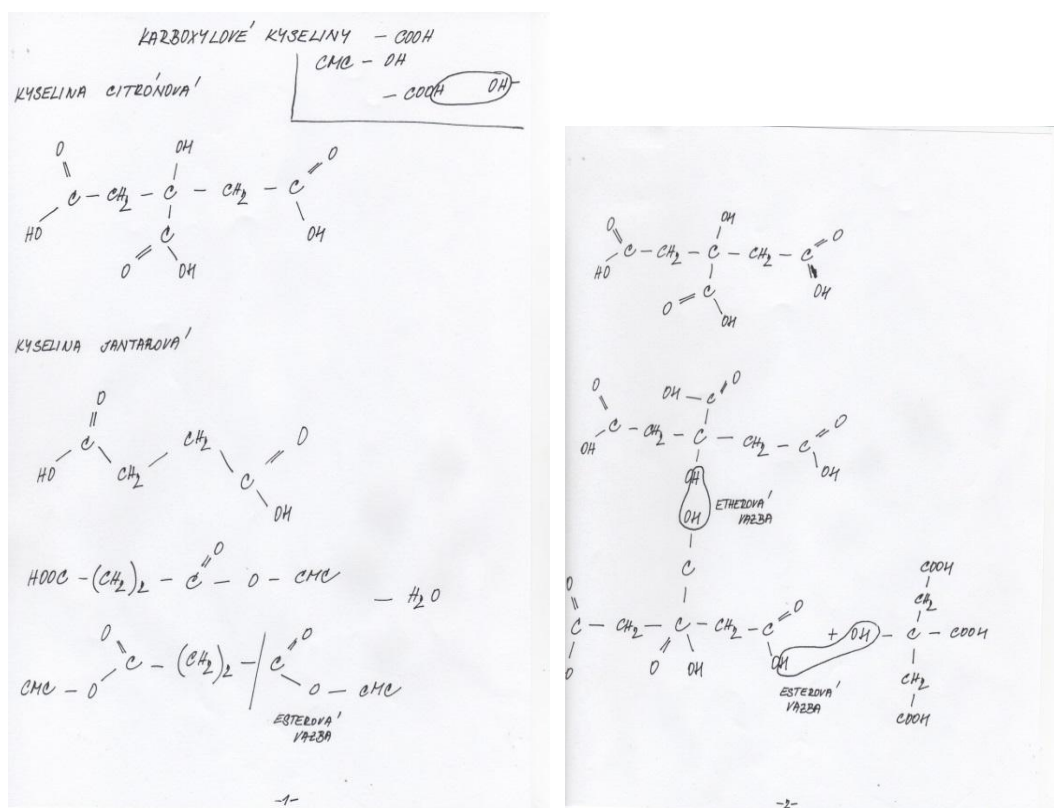
Tab. 2 Dávkování vody a KP

Vzorek	KP [g/l]
1	100
2	50
3	30
4	10

Filmy z CMC měly stejnou hmotnost 0,5g. Takto připravené vzorky byly zcela ponořeny do vodných roztoků a v nich ponechány 1 hodinu. Po uplynutí daného času byly řádně propláchnuty destilovanou vodou z důvodu odstranění KP, které ulpělo na povrchu testovaných vzorků. Propláchnutí se opakovalo 5x po sobě, každých 5 minut. Následně byly vzorky sušeny do konstantní hmotnosti. Po dosažení vzduchosuchého vzorku proběhlo hodnocení na stejném základě jak tomu bylo v kapitole 2.5.1.

2.4.3 Karboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny jsou pro síťování voleny díky jejich počtu - OH skupin. Pro síťování je zapotřebí, aby kyseliny, kterými chceme dosáhnout zesíťování, měly 2 a více - OH skupin. Při reakci karboxylových kyselin a CMC dochází k tzv. esterifikaci.



Obr. 29 Chemická reakce CMC + Kyselina jantarová

2.4.3.1 Kyselina citrónová

Experiment probíhal na základě šesti různých koncentrací kyseliny citrónové a gelu čisté CMC.

Tab. 3 Složení roztoků CMC a kyseliny citrónové

Do 15 ml roztoku CMC bylo přidáno:

Vzorek	Kyselina citrónová [g]
1	0,015
2	0,030
3	0,045
4	0,060
5	0,075
6	1,000

Příprava jednotlivých filmů byla v tomto případě na základě přidání jednotlivých gramáží kyseliny citrónové do gelů čisté CMC o objemu 15ml odměřených

v kádinkách. I zde bylo velmi důležité promíchání obou látek pomocí ultrazvukového míchadla, aby se kyselina citrónová zcela rozpustila. Takto připravené roztoky mohly být z kádinek přelity do silikonových forem. Ty se vkládaly do horkovzdušné sušárny o reakční teplotě 130°C na dobu 10 min. Poté se teplota snížila na 80°C a při ní se vzorky nechaly 1 hodinu. Po uplynutí obou intervalů byla sušárna nastavena na 105°C a vzorky se nechaly vyschnout do konstantní hmotnosti (viz kapitola 2.3.2).

2.4.3.2 Kyselina jantarová

Experiment probíhal opět na základě šesti různých koncentrací, a to kyseliny jantarové a gelu čisté CMC.

Tab. 4 Složení roztoků CMC a kyseliny citrónové

Do 15 ml roztoku CMC bylo přidáno:

Vzorek	Kyselina jantarová [g]
1	0,015
2	0,030
3	0,045
4	0,060
5	0,075
6	1,000

Postup přípravy a zpracování filmů byl shodný, jak tomu bylo u kyseliny citrónové (viz kapitola 2.4.3.1).

2.4.4 Radiační síťování

Radiační síťování probíhá za pokojových teplot bez jakéhokoliv následného namáhání vzorků. V této podkapitole jsou blíže popsány podmínky, za kterých byly připraveny filmy pro následné testování, na které jsme se v této práci zaměřili.

2.4.4.1 Plazma

Filmy pro síťování pomocí plazmy byly připraveny z čisté neupravené CMC (30g/l) (viz kapitola 2.3.2). Připravené vzorky byly umístěny do přístrojové vývěvy, v níž docházelo k tvorbě vakua, jehož hodnoty se pohybovaly v desítkách pascalů.

Plynem zvoleným pro měření byl kyslík. Důležitým krokem před měřením bylo udat celkové množství plynu, působícího na vzorek.

Nastavení plazmy:

- | | |
|--------------------------------------|-----------|
| • Tlak | 13 [Pa] |
| • Výkon zdroje/výkon zpětného odrazu | 26 [W/0] |
| • Napětí | 250[V] |
| • Průtok plynu | 15 [SCCM] |

Po ustálení zvolených hodnot plynu a tlaku došlo v komoře k výboji plazmatu. Doba, po kterou byly vzorky plazmovány byla 1 – 90 s.

Při oplazmování vzorku dochází k modifikaci jejich povrchu, zesílení materiálu nebo k roztržení stávajících vazeb pomocí plazmatu. Celý proces probíhá v tzv. kyslíkové atmosféře.

Použití úpravy pomocí vakuové plazmy vychází ze zkušenosti z projektu řešeného v rámci TUL, kdy se pomocí změny nastavení výkonu a vakua plazmy podařilo z hydrofilního povrchu vytvořit povrch hydrofobní.

2.4.4.2 Gama záření – metody sítování pomocí kobaltové bomby

Metoda ozařování vzorků neprobíhala na akademické půdě TUL, ale ve spolupráci s firmou ÚJV Řež, a.s. Příprava materiálu pro tento experiment, která byla uskutečněna v laboratoři fakulty textilní TUL, spočívala v přípravě 5 roztoků z CMC (30g/l) o objemu 100ml. Roztoky byly vlitý do plastových kelímků, které bylo nutno označit jednotlivými dávkami ozáření, které byly stanoveny na 5, 10, 15, 20 a 25 kGy. Takto připravené roztoky byly pečlivě zabaleny a zaslány do firmy ÚJV Řež, a.s. kde byly za pomoci tamějších pracovníků vystaveny požadovaným dávkám záření. Za pomoci této firmy byly pro zkoušky ozářeny i filmy a netkané textilie vyrobené z CMC (30 g/l).

Po zpětném obdržení již ozářených mohlo dojít ke klasické přípravě filmů (viz kap. 2.3.2).

2.5 Metody hodnocení

V následující části této diplomové práce budou přiblíženy a jednotlivě popsány zvolené metody hodnocení testovaných vzorků.

2.5.1 Rozpustnost 1 – absorpce a rozpustnost

Připravené filmy byly testovány v laboratoři při pokojové teplotě, která se pohybovala okolo $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Testování rozpustnosti a absorpce probíhalo za použití Petriho misek s objemem 10 ml destilované vody v různých časech, které byly stanoveny na 1 minutu, 5 minut, 15 minut, 30 minut, 1 hodina, 2 hodiny a 24 hodin. Po uplynutí jednotlivých intervalů následovalo vyjmutí vzorků z misek a jejich vložení na filtrační papír, díky kterému docházelo k odsátí přebytečné povrchové vody. Poté se osušené vzorky zvážily pomocí digitální váhy, kde byl zvážěn tzv. hmotnostní přívažek. Jeho hodnota byla zaznamenána pro následné vyhodnocení. Zvážené vzorky byly vloženy do malých kádinek se silikonovým plátkem na dně pro zabránění přichycení vzorků. Následovalo sušení do konstantní hmotnosti (viz kapitola 2.3.2).

Naměřená data byla zapsána do tabulky. Ze získaných hodnot jednotlivých vážení byla pomocí rovnic (3, 4) vypočítána absorpce a rozpustnost jednotlivých vzorků.

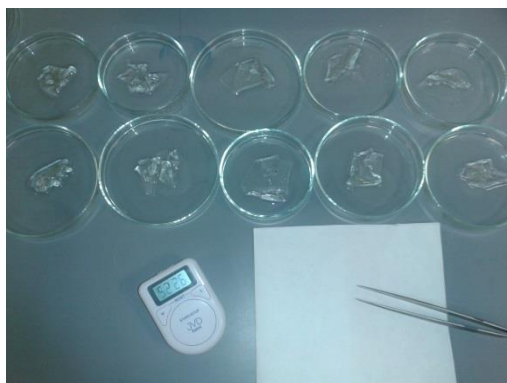
Rovnice pro výpočet:

$$\text{Absorpce} = [(M_2 - M_3) / M_3] * 100 [\%] \quad (3)$$

$$\text{Rozpustnost} = [(M_1 - M_3) / M_1] * 100 [\%] \quad (4)$$

Kde:

M_1	Hmotnost vzorku před namočením [g]
M_2	Hmotnost vzorku po namočení [g]
M_3	Hmotnost vzorku po opětovném vysušení [g]



Obr. 30 Testování absorpce a rozpustnosti

2.5.2 Rozpustnost 2 – alternativní měření rozpustnosti

Způsob měření rozpustnost 2 bylo stanoveno na základě normy ČSN EN ISO 10147 – Trubky a tvarovky ze síťovaného polyethylenu (PE-X) – Posouzení stupně zesíťování stanovením obsahu gelu. Tato norma byla upravena dle parametrů potřebných pro hodnocení vzorků z CMC použité v rámci této diplomové práce.

Pro hodnocení rozpustnosti metodou vaření byla nejprve nutná příprava jednotlivých vzorků dle chemického a radiačního síťování (viz kapitoly 2.4.2, 2.4.4). Následovalo vysušení do konstantní hmotnosti, zvážení na digitální váze a jejich uložení do tzv. zipových sáčků, na které byly hmotnosti zaznamenány.

K testování vzorků byl použit přístroj s termostatickou lázní, která byla nastavena na teplotu $37\pm 2^{\circ}\text{C}$. Přístroj i nádoba s lázní měly svou vlastní hladinu, které bylo nutné před začátkem měření zcela vyrovnat, tak aby nedocházelo k jejich kolísání. Principem vyrovnání hladin byl přívod a odvod vody z termostatické lázně pomocí dvou hadiček připojených k přístroji. Do nádoby s lázní obsahující destilovanou vodu, byla vložena kádinka s roztokem vody či fyziologickým roztokem (0,9 % roztok NaCl). Koncentrace tohoto roztoku byla při každém měření odlišná, neboť byla určována na základě velikostí jednotlivých testovaných vzorků – koncentrace byla stejná – objem byl při každém měření jiný. Do kádinky s roztokem byl vložen magnet, nad kterým byla umístěna mřížka. Ta zaručovala dostatečně velký prostor pro pohyb vloženého magnetu. Tím bylo docíleno požadované cirkulace roztoku kolem vzorku. Samotné rozpohybování magnetu zajišťovalo magnetické míchadlo, na kterém byla celá lázeň umístěna.

Potřebnou pomůckou při této metodě bylo na míru vyrobené sítko. To mělo z jedné strany odnímatelné víčko a z druhé pevné dno. Sítko bylo vyrobené dle stanovených parametrů z jemné sítě z korozivzdorné oceli s přesně danou velikostí, která byla dle normy $125 \pm 25 \mu\text{m}$. Toto sítko muselo být dostatečně velké pro uložení vzorku. Před experimentem se muselo sítko samostatně zvážit. Potom se do něho mohl umístit testovaný vzorek. Sítko se i se vzorkem zvážilo a ponořilo do kádinky s roztokem vody a NaCl. Po vložení sítka bylo nutné zkontrolovat pohyb magnetu.

Doba, po kterou probíhala měření, byla stanovena na 8 hodin. Po uplynutí 8 hodin bylo sítko s testovaným vzorkem z kádinky vyjmuto a vloženo do horkovzdušné sušárny nastavené na 105°C . Následovalo zvážení sítka se zbylým vzorkem. Všechny získané hmotnosti byly vloženy do rovnice pro výpočet rozpustnosti uvedené níže.

$$G = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] * 100 [\%] \quad (5)$$

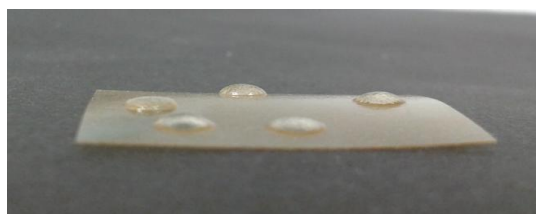
Kde: m_1hmotnost sítka [mg]

m_2hmotnost původního zkušebního tělesa a sítka [mg]

m_3hmotnost zbytku zkušebního tělesa a sítka [mg]

2.5.3 Měření kontaktního úhlu

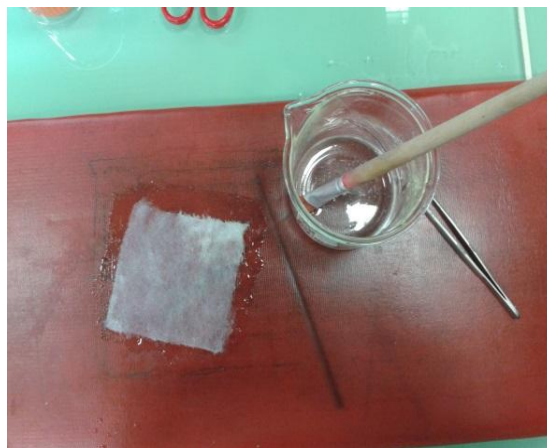
Filmy připravené pro hodnocení kapkové zkoušky byly provedeny na základě přípravy vzorků a jejich modifikací (viz kapitola 2.4.2). Při této metodě byl použit přístroj s kamerou, v níž je objektiv snímající nanesenou kapku o velikosti $3 \mu\text{l}$, která je na vzorek nanесena pomocí mikropipety. Obrázek nanesené kapky je zobrazen na obrazovce počítače, ve kterém je nainstalován hodnotící software s názvem See. Tento program vyhodnocuje úhel nanesené kapky a získaná hodnota je ukládána do datové tabulky.



Obr. 31 Hodnocení povrchového napětí

2.5.4 Skenovací (Rastrovací) elektronový mikroskop (SEM)

Příprava roztoků pro metodu hodnocení SEM probíhala za stejných podmínek jako u chemického a radiačního síťování (viz kapitoly 2.4.2, 2.4.4) s tím rozdílem, že následný postup se lišil. Roztoky nebyly vlity do silikonových forem, ale nanесeny na textilní substrát, kterým byl vatelín. Celková hmotnost vzorků byla 21,6g (0,6g vzorek vatelínu a 21g hmotnostní přivažek po nanесení roztoku na vatelín). Vatelínové vzorky bylo nutné povrstvit dostatečným množstvím roztoku tak, aby byly průhledné. Díky tomu se docílilo rovnoměrného nanесení. Dále se vzorky vložily do silikonových forem a sušily v horkovzdušné sušárně dle různých reakčních teplot (viz kapitola 2.4.2). Po uplynutí reakčních časů byly dosoušeny při teplotě 105°C na vzduchosuchý vzorek (viz kapitola 2.3.2).



Obr. 32 Textilní substrát po rovnoměrném nanесení roztoku

Na získané vzduchosuché vzorky bylo nutné před vložením do SEM nanést tenkou vrstvičku platiny. Proto jsme si připravili malé vzorky o rozměrech 5x5mm, které se pomocí oboustranné uhlíkové lepicí pásky zafixovaly na terčík (viz Obr. 33). Na vzorečky byla nanесena platinová vrstva o velikosti 3 nm. Tato vrstva zajistila vodivost povrchu měřeného vzorku.



Obr. 33 Terčik s nanesenými vzorky

Mikroskop je používán pro zobrazování topografie povrchů a chemického složení vzorků. Povrch vzorku je bombardován svazkem primárních elektronů, který po dopadu postupně skenuje měřenou plochu bod po bodu. Při střetu svazku elektronů se vzorkem je vyvoláno několik různých fyzikálních signálů. Jednotlivé signály mohou být zachyceny pomocí příslušného detektoru, který je schopen vyhodnotit různé informace, jako je např. topografický a chemický kontrast aj.

2.5.5 Infračervená spektroskopie (IČ)

Přípravení jednotlivých filmů pro měření infračervené spektroskopie probíhalo na základě chemického a radiačního síťování (viz kapitoly 2.4.2, 2.4.4). Pro porovnání zde byl měřen také film z čisté neupravené CMC. Díky IČ bylo získáno kvantitativní hodnocení jednotlivých filmů, jejich absorpce infračerveného záření a přítomnost funkčních skupin molekulové struktury. Většina molekul u jednotlivých zkoušených filmů byla aktivní, proto nebylo možné získat dvě stejná absorpční spektra.

2.5.6 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

AFM je zkratka pro Atomic Force Microscopy. K hodnocení povrchu vzorků se používá speciálních hrotů tzv. cantileverů, které jsou vyrobeny z křemíku nebo diamantu. Zaoblení námi používaných hrotů bylo 10 nm. Nejčastěji se používají kontaktní a bezkontaktní mód. Při měření kontaktním módem dochází k přiblížení hrotu k povrchu měřeného vzorku. Mezi hrotem a vzorkem působí odpuzivé Van der

Waalsovy síly. U bezkontaktního měření na vzorek působí přitažlivé Van der Waalsovy síly.

Vzorky, které byly pro tuto práci hodnoceny pomocí AFM analýzy byly neupravené z čisté CMC (30g/l) a vzorky upravené pomocí plazmy. Úprava pomocí plazmy probíhala za stejných podmínek, jak tomu bylo v kapitole 2.4.4.1.

3. Výsledky a diskuze

Cíle měřených experimentů:

- I. Prvním cílem experimentu bylo zjištění počtu mrazících cyklů potřebných pro zesítnění filmů z čisté neupravené CMC (30g/l) a následné zjištění jejich % hodnot absorpce a rozpustnosti – rozpustnost 1.
- II. Druhým cílem bylo zjištění % hodnot absorpce a rozpustnosti u filmů připravených z CMC (30g/l) a různých druhů síťovacích činidel – rozpustnost 1.
- III. Třetím cílem bylo zjištění % hodnot absorpce a rozpustnosti u filmů připravených z CMC (30g/l) a různých druhů síťovacích činidel – rozpustnost 2.
- IV. Čtvrtým cílem bylo srovnání hodnot rozpustnosti 1 a rozpustnosti 2.
- V. Pátým cílem bylo zjištění % hodnot velikostí úhlů kapek u filmů z čisté CMC (30g/l) a filmů s obsahem různých síťovadel pomocí hodnocení povrchového napětí.
- VI. Šestým cílem bylo zjištění % hodnot absorpce a rozpustnosti vzorků zesítněných pomocí gama záření.
- VII. Sedmým cílem bylo vyhodnocení získaných dat vzorků zesítněných pomocí vakuové plazmy.

3.1 Rozpustnost 1 – absorpce a rozpustnost

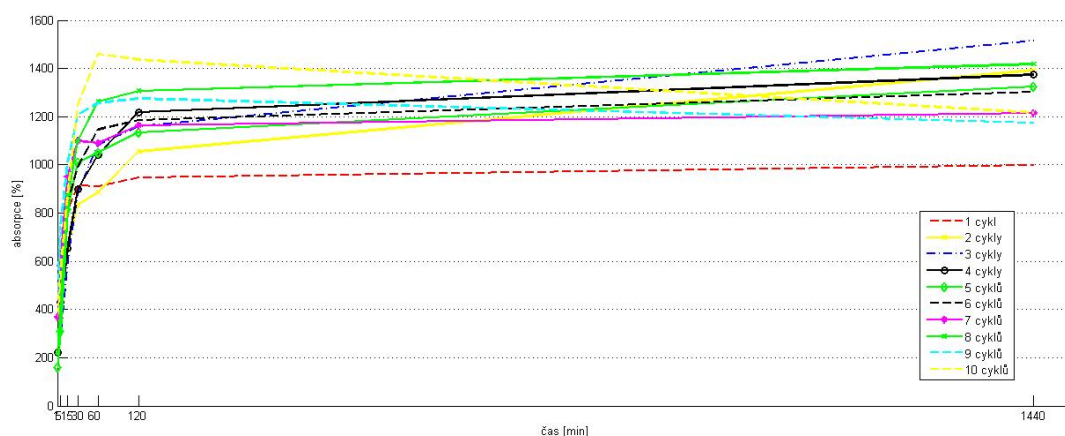
3.1.1 Hodnoty absorpce a rozpustnosti neupraveného vzorku CMC (30g.l⁻¹)

Hodnoty uvedené v tabulce 5 jsou hodnoty neupraveného standardního vzorku CMC filmu o koncentraci 30g.l⁻¹, které byly získány metodou měření rozpustnosti 1.

Tab. 5 Data absorpce a rozpustnosti čisté CMC (30g/l)

	Ponoření ve vodě [min]						
[%]	1	5	15	30	60	120	1440
Absorpce	661,3	1039,6	1129,3	1225,7	1259,8	1461,7	0
Rozpustnost	0,5	5,7	32,3	56,8	70,4	77,7	100

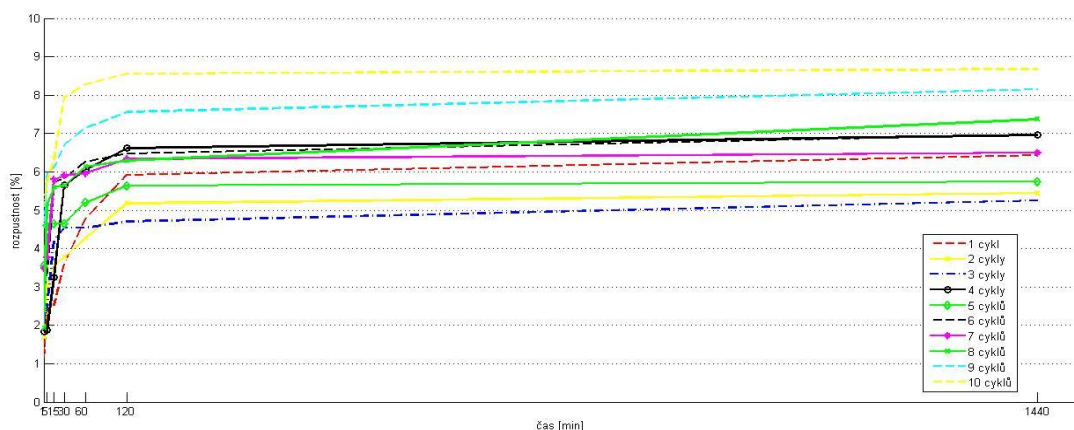
3.1.2 Graf – absorpce, mrazící cykly



Graf 1 Absorpce – Mrazící cykly

Absorpce vzorků vyobrazených v grafu č. 1 zaznamenává, že vzorek, u kterého byly uskutečněny 3 cykly, vykázal největší hodnotu absorpce, při časovém intervalu 1440 min. Celkově nejnižší rozpustnost vykazuje vzorek, u kterého byl uskutečněn pouze jeden cyklus. Ostatní měřené vzorky nevykazují velké skokové rozdíly.

3.1.3 Graf - rozpustnost mrazící cykly

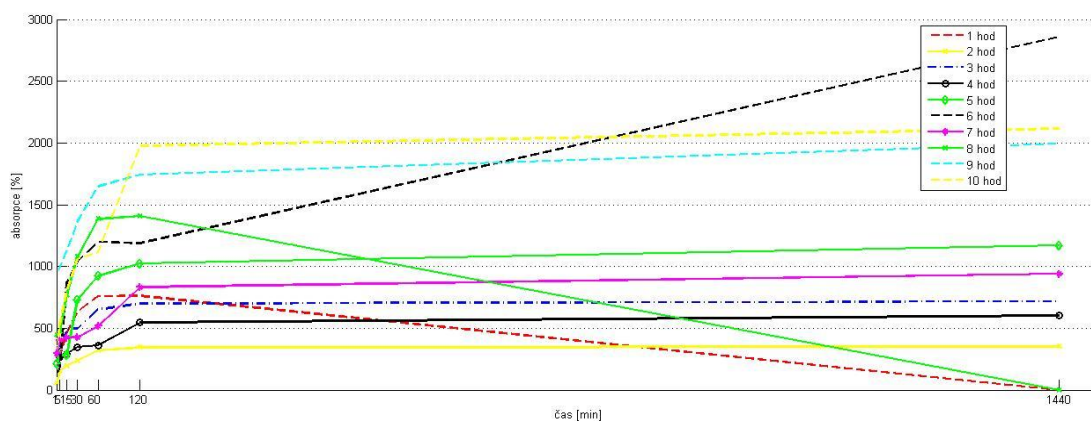


Graf 2 Rozpustnost – Mrazící cykly

Grafické vyhodnocení rozpustnosti mrazících cyklů vyobrazené v grafu č. 2 ukazuje jednoznačný výsledek, ve kterém byla naměřena nejvyšší rozpustnost u vzorku s uskutečněním 10 cyklů. Druhý vzorek, který vykazuje vysokou rozpustnost, je vzorek, u kterého bylo provedeno cyklů 9. Nejnižší rozpustnost byla naměřena u vzorku se 3 provedenými cykly.

3.2 Rozpustnost 1 – chemické síťování

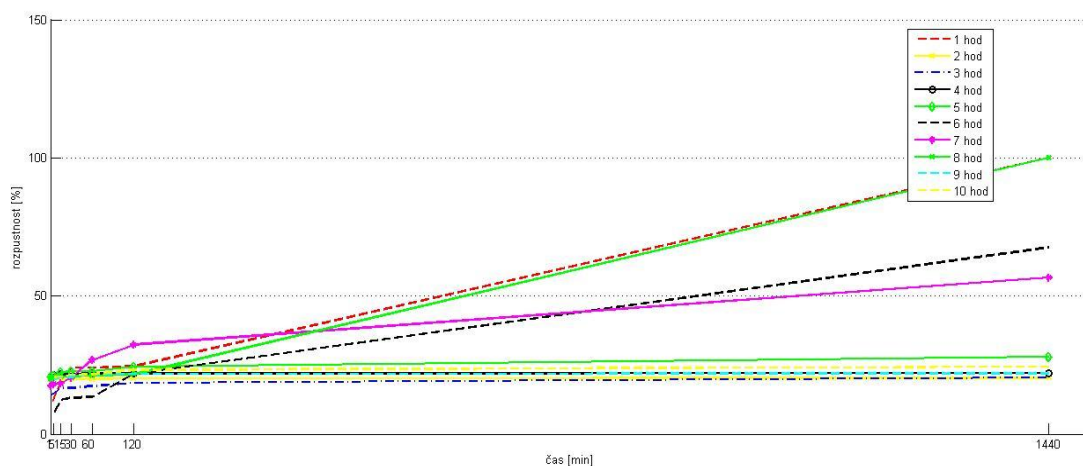
3.2.1 Graf - absorpce EDMA + AIBN



Graf 3 Absorpce – EDMA + AIBN

Absorpce vzorků CMC (30 g/l) s použitím chemického síťování EDMA + AIBN vyobrazené na grafu č. 3 ukazuje, že vzorek s reakčním časem 10 hodin má konstantní hodnotu absorpce nejlepší, avšak při 1440 minutách má celkově nejvyšší absorpci vzorek s reakčním časem 6 hodin. Vzorky s nejnižší hodnotou (nulovou) absorpce se staly vzorky s reakčními časy 1 a 8 hodin.

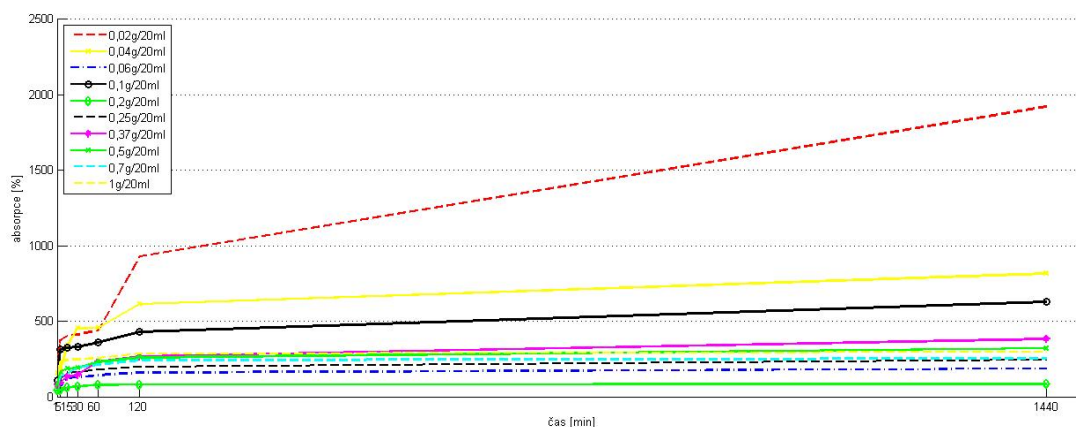
3.2.2 Graf - rozpustnost EDMA + AIBN



Graf 4 Rozpustnost – EDMA + AIBN

V následujícím grafu lze spatřit, že získané hodnoty rozpustnosti nevykazují velké skokové rozdíly. Hodnoty vzorku s reakčními časy 1 a 8 hodin jsou téměř shodné. Oba tyto vzorky se po uplynutí 1440 minut rozpustily. Nejvyšší hodnotu rozpustnosti vykazuje vzorek s reakčním časem 6 hodin. Reakční časy, které vykazují nejnižší hodnotu rozpustnosti, jsou 2 a 3 hodiny.

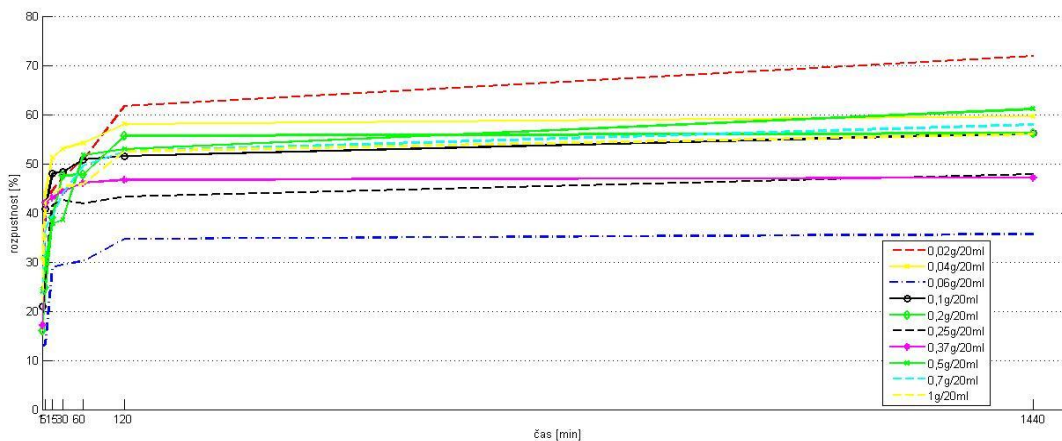
3.2.3 Graf - absorpce 1,4-butanediol diglycidyl ether



Graf 5 Absorpce - 1,4-butanediol diglycidyl ether

Z grafu č. 5 je patrné, že vzorek, ve kterém byla použita koncentrace 0,02 g (BDDGE)/20 ml (30 g/l CMC) dosáhl nejvyšší hodnotu absorpce. Oproti tomu vzorek s koncentrací 0,2 g (BDDGE)/20 ml (30 g/l CMC) dosáhl nejnižší absorpci.

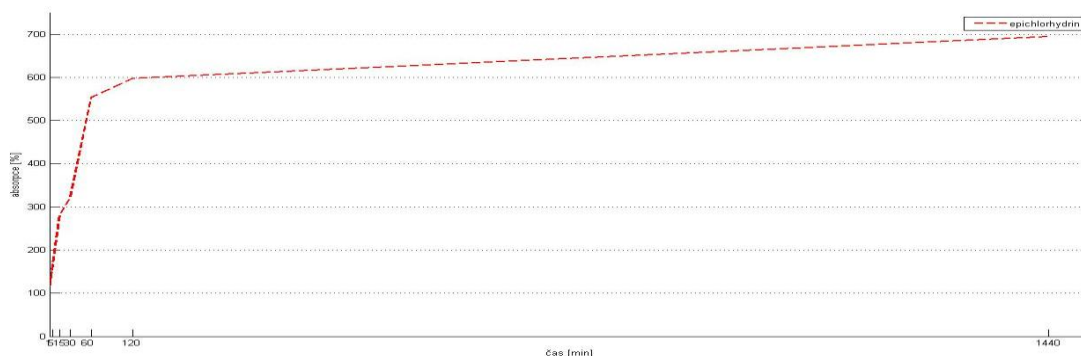
3.2.4 Graf - rozpustnost 1,4-butanediol diglycidyl ether



Graf 6 Rozpustnost - 1,4-butanediol diglycidyl ether

I zde v grafu č. 6 můžeme vidět nejvyšší naměřenou hodnotu rozpustnosti u vzorku s koncentrací 0,02 g (BDDGE)/20 ml (30 g/l CMC), avšak nejnižší hodnota rozpustnosti byla naměřena u vzorku s koncentrací 0,06 g (BDDGE)/20 ml (30 g/l CMC).

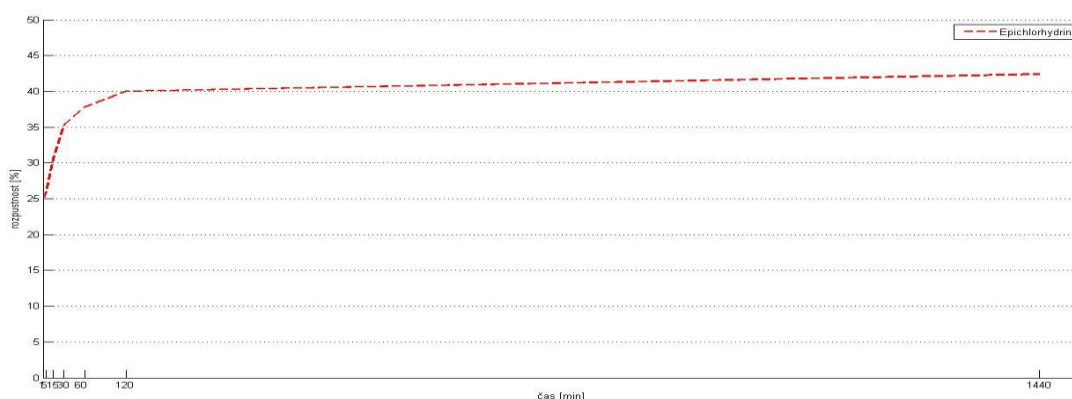
3.2.5 Graf - absorpce epichlorhydrin



Graf 7 Absorpce – Epichlorhydrin

Graf č. 7 ukazuje pouze jednu hodnotu, kterou nelze porovnat s jinými hodnotami. Přesto je zde absorpce na 1440 minutách vysoká.

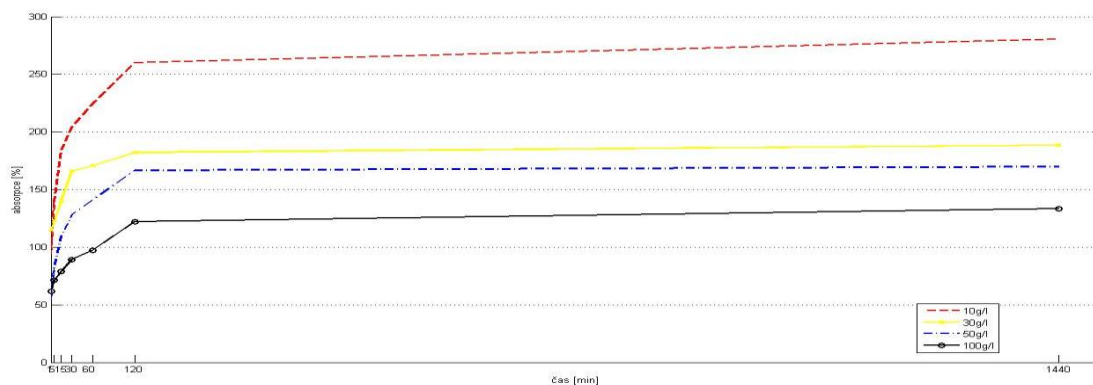
3.2.6 Graf - rozpustnost epichlorhydrin



Graf 8 Rozpustnost – Epichlorhydrin

I zde je vyobrazena pouze jedna hodnota, avšak naměřená rozpustnost je poměrně nízká. Interval nejvyšší rozpustnosti na 1440 minutá je od 40 do 45 %.

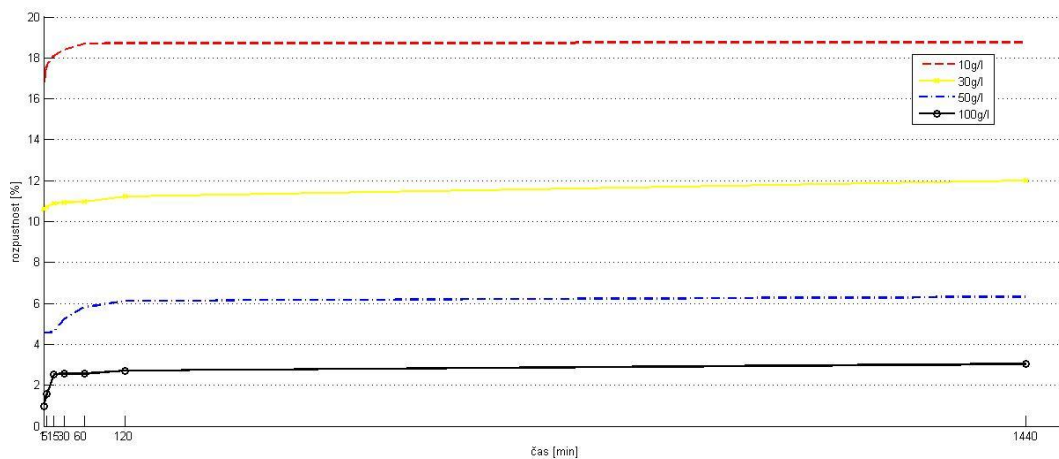
3.2.7 Graf - absorpce kationaktivní prostředek



Graf 9 Absorpce – Kationaktivní prostředek

U následného způsobu síťování (při použití KP) je z grafu patrné, že nejvyšší hodnota absorpce je dosažena při nejnižší použité koncentraci kationaktivního prostředku. Zatím co při nejvyšší koncentraci byla naměřena absorpce nejnižší.

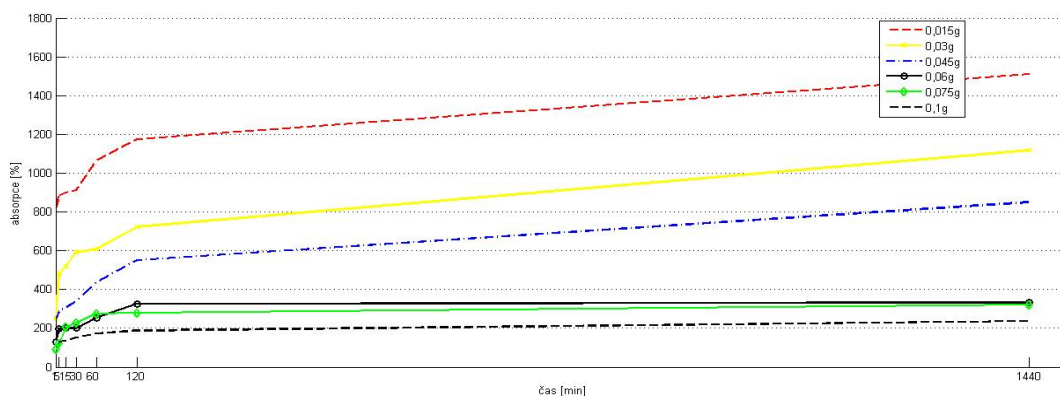
3.2.8 Graf - rozpustnost kationaktivní prostředek



Graf 10 Rozpustnost – Kationaktivní prostředek

I v grafu č. 10 bylo dosaženo stejných výsledků pořadí hodnocených vzorků. I v tomto případě bylo dosaženo nejvyšší rozpustnosti u vzorku s koncentrací 10 g/l (KP) a nejnižší rozpustnosti u vzorku s koncentrací 100 g/l.

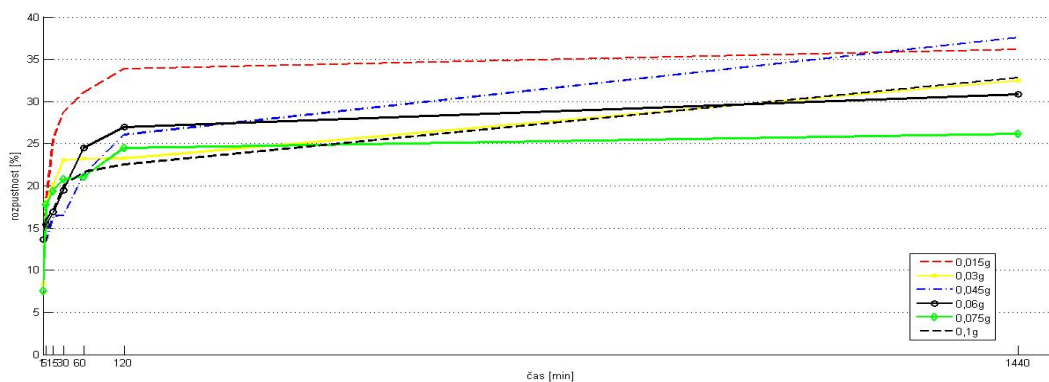
3.2.9 Graf - absorpce kyselina citrónová



Graf 11 Absorpce – kyselina citrónová

Absorpce kyseliny citrónové zobrazená v grafu č. 11 vykazuje nejvyšší hodnoty u vzorku s nejnižší koncentrací. Nejnižší hodnota absorpce byla naměřena u koncentrace s nejvyšší hodnotou.

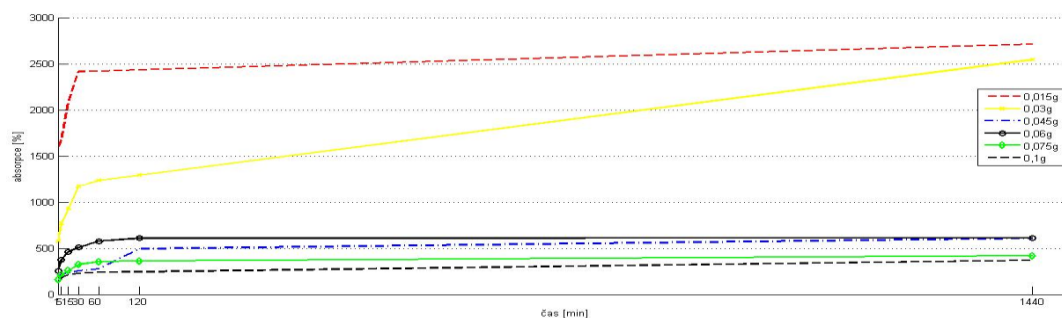
3.2.10 Graf - rozpustnost kyselina citrónová



Graf 12 Rozpustnost – Kyselina citrónová

V grafu č. 12 lze spatřit, že nejvyšší naměřená hodnota rozpustnosti v čase 1440 min je u vzorku s koncentrací 0,045 g. Lineárně nejvyšší rozpustnost je zobrazena v grafu u vzorku 0,015 g kyseliny citrónové.

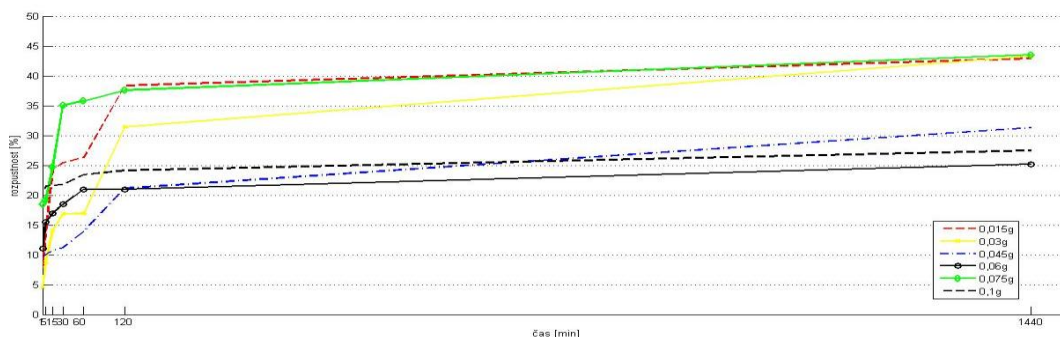
3.2.11 Graf - absorpce kyselina jantarová



Graf 13 Absorpce – kyselina jantarová

U kyseliny jantarové vyobrazené v grafu č. 13 si můžeme povšimnout, že nejvyšší hodnota absorpce byla naměřena u vzorku s nejnižší koncentrací 0,015 g kyseliny jantarové. Následná nejvyšší hodnota byla získána u vzorku s koncentrací 0,03 g. Oproti tomu nejnižší hodnota absorpce byla naměřena u vzorku s koncentrací nejvyšší.

3.2.12 Graf - rozpustnost kyselina jantarová



Graf 14 Rozpustnost – Kyselina jantarová

V grafu č. 14 jsou nejvyšší hodnoty rozpustnosti velmi podobné. Nejvyšší hodnota při 120 minutách byla dosažena u vzorku s koncentrací 0,015 g kyseliny jantarové, a při 1440 minutách byla získána u koncentrace 0,075 g kyseliny jantarové. Nejnižší hodnota rozpustnosti dosažená při tomto měření byla dosažena u vzorku s koncentrací 0,06 g kyseliny jantarové.

3.3 Rozpustnost 2 – alternativní způsob měření rozpustnosti

Tab. 6 Rozpustnost 2 – alternativní způsob měření rozpustnosti

Vzorek	Obsah gelu [%]
Čistá CMC	46
EDMA + AIBN	51
1,4-butanediol diglycidyl ether (0,06g)	42
Kationaktivní prostředek (10 g/l)	49
Kyselina citrónová (0,015 g)	42
Plazma (90s)	78

Ze získaných dat při tomto způsobu hodnocení lze usoudit, že nejméně rozpustným vzorkem byl vzorek síťovaný pomocí plazmy, kde výsledná hodnota činila 78 %. Tato hodnota zaznamenává procentuální zbytek vzorku (gelu), který zůstal po uplynutí experimentu v sítku, které bylo použito pro měření. Vyšší procentuální zbytek nám ukazuje menší rozpustnost.

Nejvyšší rozpustnost ze všech testovaných vzorků byla získána u vzorků, kde byl použit 1,4-butanediol diglycidyl ether a kyselina citrónová. Při obou měřeních byla výsledná hodnota 42 %. Všechna výsledná data uvedená v tabulce 7 byla získána na základě jednoho měření. Pro přesnější výsledky by bylo potřeba uskutečnit několik opakování jednotlivých měření se všemi vzorky.

3.4 Srovnání metod rozpouštění

Tab. 7 Srovnání průměrných hodnot rozpustnosti 1 a rozpustnosti 2

	Čistá CMC	EDMA + AIBN	Kyselina citrónová	1,4-butanediol diglycidyl ether	Kationaktivní prostředek	Plazma
Rozpustnost 1 [%]	5	24	22	42	9	32
Rozpustnost 2 [%]	46	51	42	42	49	78

V tabulce č. 8 jsou zanesena data, která byla naměřena při hodnocení rozpustnosti 1 a rozpustnosti 2. U obou metod jsou získaná data rozdílná až v desítkách

procent. Což vyplývá z rozdílnosti obou použitých metod měření rozpustnosti. A také tím, že rozpustnost 1 byla testována ve vodném médiu, zatímco rozpustnost 2 ve fyziologickém roztoku. Vzniklý rozdíl hodnot může být rovněž zapříčiněn rozdílným počtem měření. U rozpustnosti 1 bylo uskutečněno 10 měření, zatímco u rozpustnosti 2 bylo uskutečněno měření pouze jedno. Hodnoty se shodují pouze u jednoho síťovacího činidla, kterým se stal 1,4-butanediol diglycidyl ether. Zde jsou hodnoty po zaokrouhlení totožné.

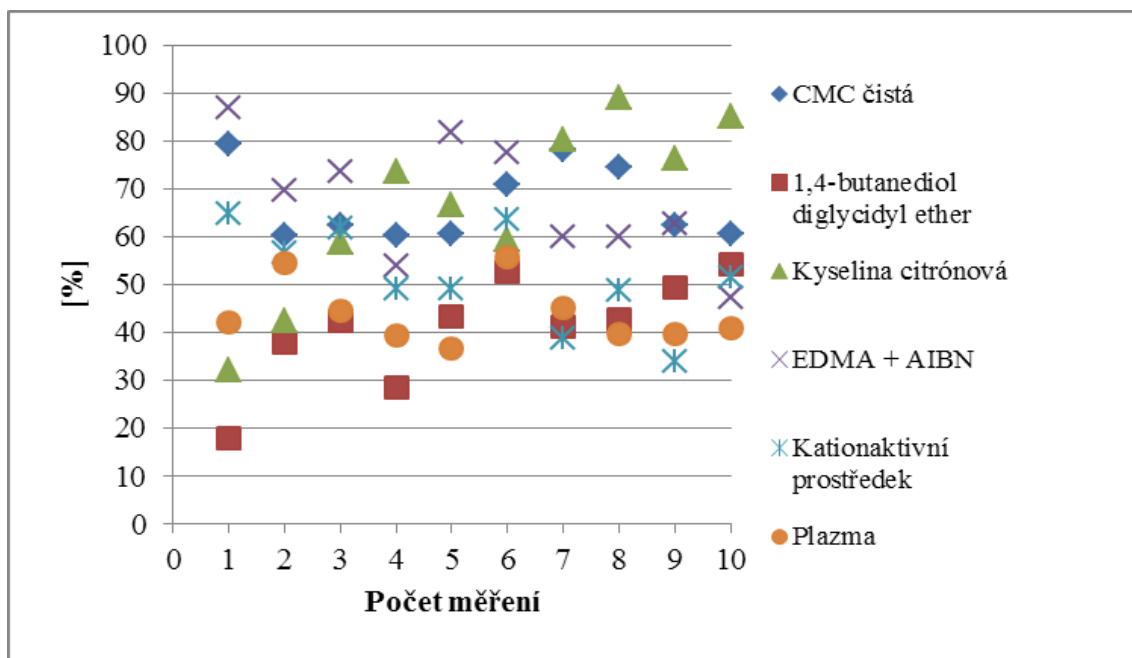
3.5 Měření kontaktního úhlu

Tab. 8 Průměrné hodnoty měření kontaktního úhlu

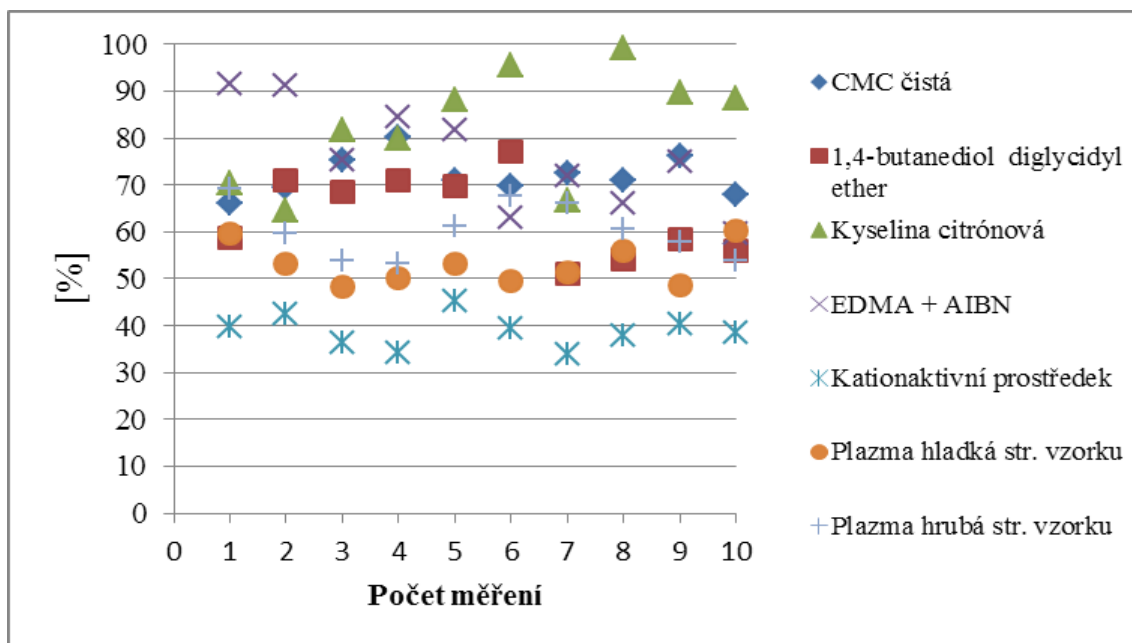
	CMC čistá	1,4- butanediol diglycidyl ether	citronovka	Edma + AIBN	KP	Plazma
H ₂ O	67	41	66	67	52	44
Roztok NaCl* (100g/l)	72	64	82	76	39	53 (hladká str.)
*Roztok byl připraven smísením 100g NaCl a 1 litru vody						60 (hrubá str.)

Z výše uvedené tabulky č. Tab. 8 lze konstatovat, že průměrné hodnoty získané na základě hodnocení povrchového napětí pomocí H₂O a nasyceného roztoku NaCl jsou u většiny vzorků nižší pouze v rámci několika desítek procent. Opačný efekt než u ostatních vzorků nastal u vzorku s použitím kationaktivního prostředku, kde byla naměřená hodnota při použití nasyceného roztoku NaCl nižší, než tomu bylo u prvního měření při použití destilované vody. A to proto, že kationaktivní prostředek potlačuje náboj roztoku. Nejvyšší procentuální rozestup hodnot mezi použitými roztoky byl naměřen u vzorku s použitím 1,4-butanediol diglycidyl ether.

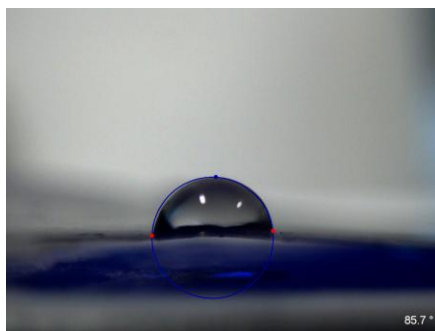
Z výsledků je také zřejmé, že u oplazmovaného vzorku je důležitým faktorem strana, která je při hodnocení použita.



Graf 15 Kontaktní úhel vzorků za použití H₂O



Graf 16 Kontaktní úhel vzorků za použití roztoku NaCl (100g/l)

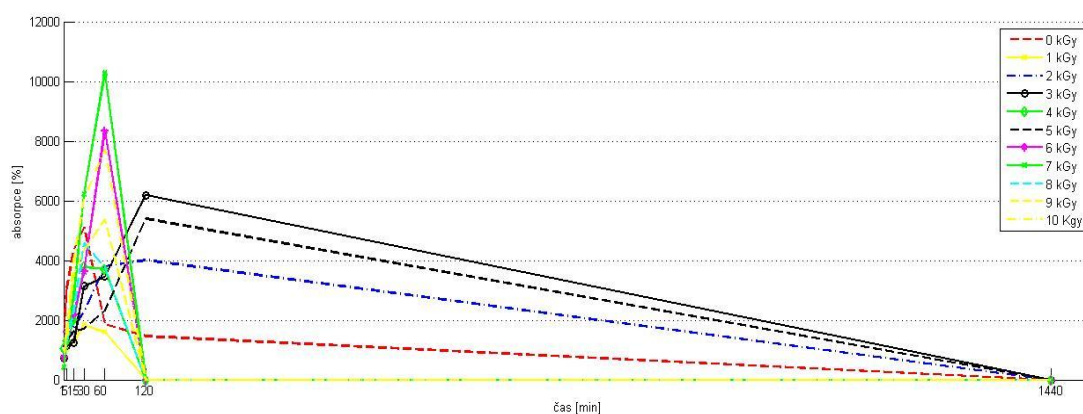


Obr. 34 Měření kontaktního úhlu za použití barviva

Z důvodu naměření velkého kontaktního úhlu v případě neupravené CMC, byl proveden experiment s využitím modrého barviva (přímé saturnové barvivo – modř LB). Použití roztoku s barvivem nám mělo ukázat chování polymeru po kápnutí kapky. Z obr. 34 je zřejmé, že na dně kapky po kápnutí na polymer (CMC) vzniká gel, takže plocha kapky lépe drží, tudíž je úhel kapky větší.

3.6 Radiační síťování

3.6.1 Graf - absorpce radiační síťování filmy

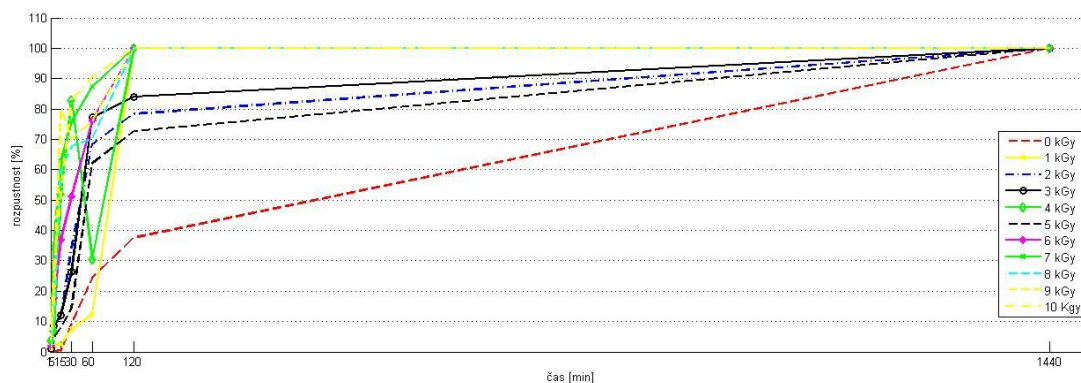


Graf 17 Absorpce radiační síťování – filmy

V grafu 15 je patrné shodné chování všech testovaných vzorků, kterým se stala nulová absorpce po uplynutí 120 minutového intervalu namáčení. Před tím můžeme u vzorků konstatovat, že po uplynutí 60 minut namáčení má nejlepší hodnotu absorpce

vzorek ozářený 7 kGy. V časovém intervalu při 120 minutách se stal nejlépe absorbujícím vzorkem vzorek ozářený 3 kGy. Nejnížší absorpce byla vyhodnocena u vzorku, který byl ozářen pouze dávkou 1 kGy.

3.6.2 Graf - rozpustnost radiační síťování filmy

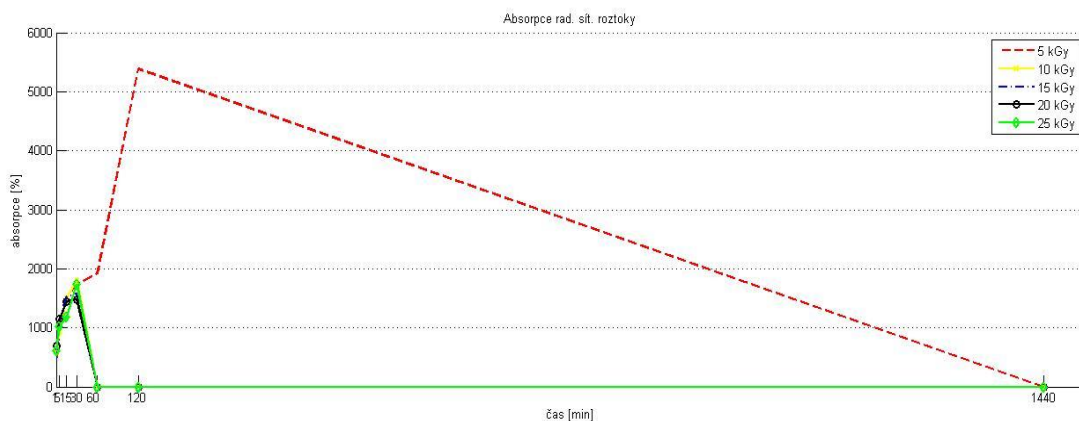


Graf 18 Rozpustnost radiační síťování – filmy

Z grafu č. 16 je patrné, že po uplynutí 1440 min namáčení jsou všechny vzorky 100 % rozpustné. Nejvyšší rozpustnost vykazuje vzorek ozářený dávkou 10 kGy a nejnižší rozpustnost vzorek ozářený 0 kGy.

Vzorky nebyly ponechány volně na vzduchu při radiaci (a ani před či po) po celou dobu byly uloženy v PET uzavíracích pytlících. Dávky určitě nebyly vysoké, proto vylučují, že by došlo k degradaci materiálu. Ani vzdušná vlhkost nemohla vzorky ovlivnit, vzorky byly před ozářením vysušeny, mohly tedy obsahovat max. 10% vlhkosti, kterou mohly vzorky nasát během manipulace.

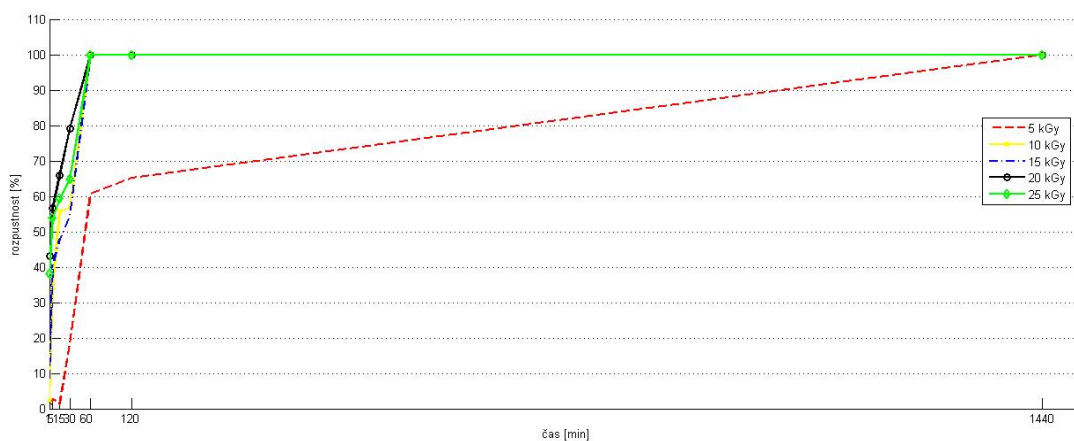
3.6.3 Graf - absorpce radiační síťování roztoky



Graf 19 Absorpce radiační síťování – roztoky

V grafu č. 17 lze již na první pohled spatřit nejvyšší absorpci u vzorku č. 1. Ten byl ozářen dávkou záření 5 kGy. Zbylé hodnocené vzorky vykazují shodné chování. Ozářený vzorek v grafu vykazuje vyšší hodnoty absorpce oproti vzorku neupravené CMC (30 g/l).

3.6.4 Graf - rozpustnost radiační síťování roztoky



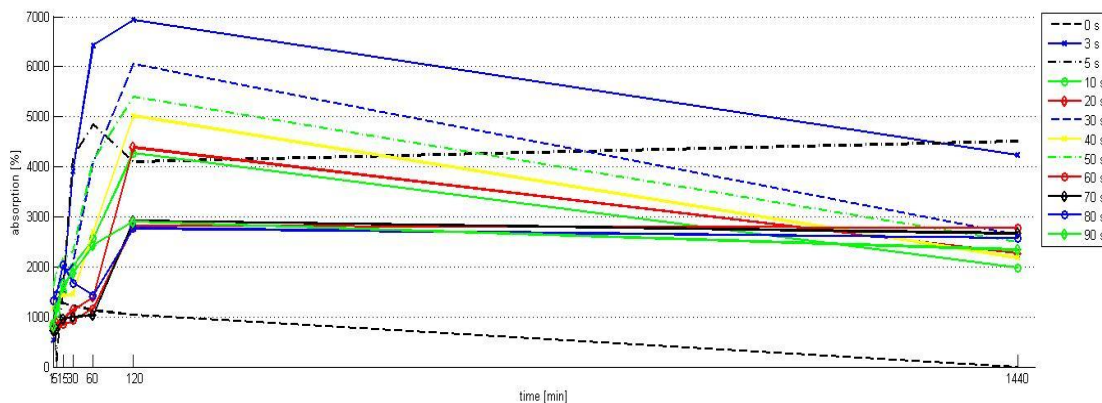
Graf 20 Rozpustnost radiační síťování roztoky

Z grafu č. 18, který hodnotí rozpustnost vzorků roztoků CMC, je zřejmé, že se všechny začaly rozpouštět již po pár minutách. Všechny testované vzorky se

rozpouštěly mnohonásobně rychleji než vzorek standartní neupravené CMC. Nejnižší rozpustnost byla naměřena u vzorku č. 1, který byl ozářen nejnižší dávkou záření 5 kGy.

3.7 Vakuová plazma

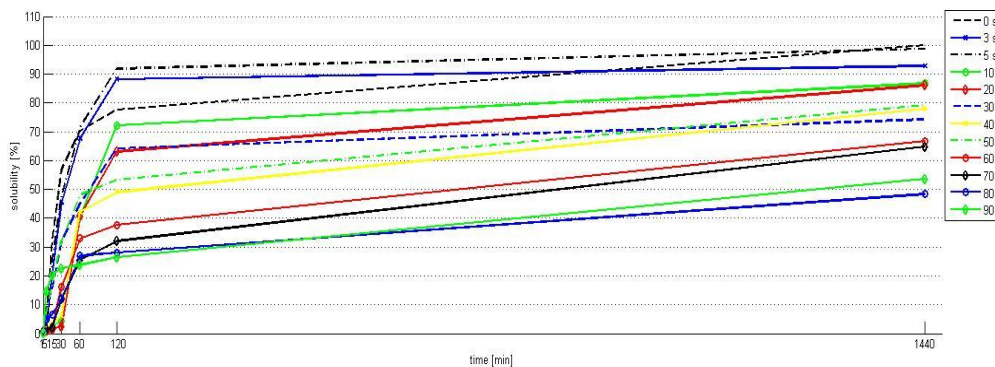
3.7.1 Graf - vakuová plazma absorpce



Graf 21 Vakuová plazma absorpce

Z grafu č. 19 lze vyhodnotit, že vzorkem s nejlepší absorpcí se stal vzorek č. 2. Zde byla doba plazmování stanovena na 3 sekundy. Nejhorší absorpce byla získána z dat naměřených u vzorku č. 1, který nebyl oplazmovaný.

3.7.2 Graf - vakuová plazma rozpustnost

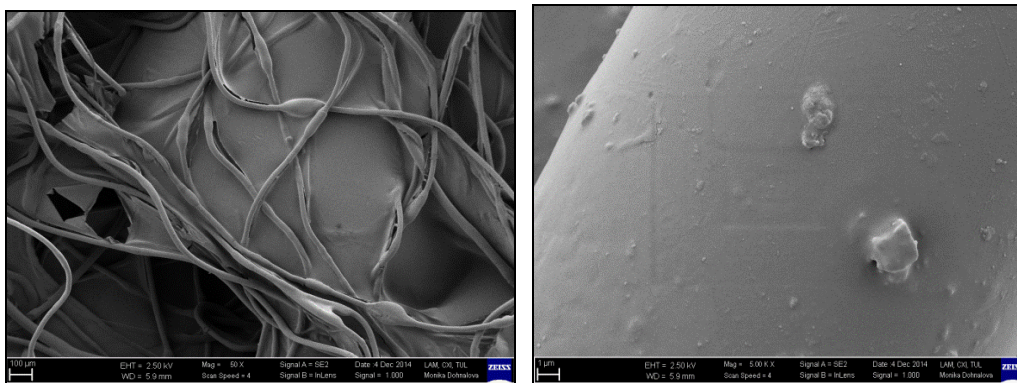


Graf 22 Vakuová plazma rozpustnost

Výsledné hodnoty rozpustnosti u vzorků upravovaných pomocí plazmy vykazují hodnoty rozpustnosti poměrně vyrovnané. Nejnížší rozpustnosti bylo dosaženo u vzorku, který byl plazmován po dobu 80 s. Nejvyšší rozpustnosti bylo dosaženo u vzorků s dobou působení 0 a 5 s. Zde hodnota rozpustnosti dosáhla téměř na 100 %.

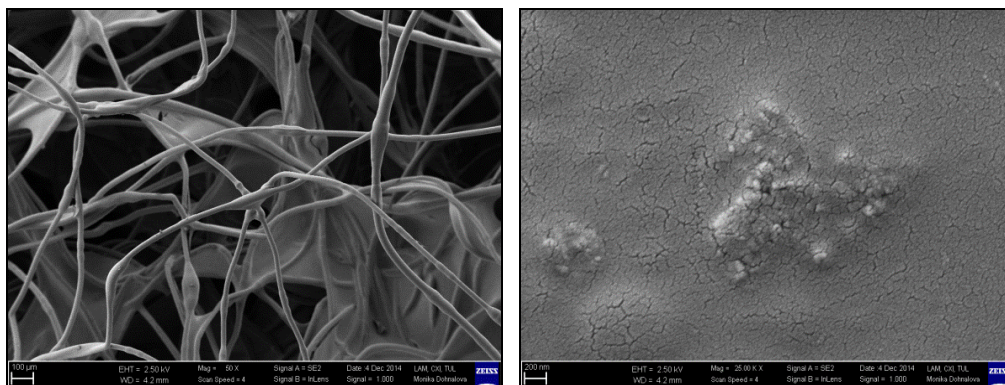
3.8 SEM

Výsledkem hodnocení vzorků pomocí SEM jsou fotografické obrazy povrchů jednotlivých vzorků, viz obrázky pod textem.



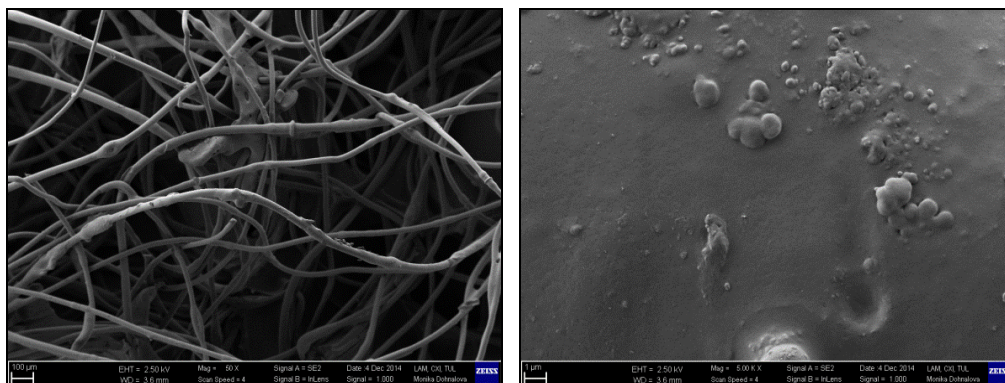
Obr. 35 EDMA + AIBN – snímek metodou SEM

Na obrázku 33 můžeme vidět, že vlákna použité textilie (vatelín) jsou spojena rovnoměrně gelem. U vzorku s použitím chemického síťovadla EDMA + AIBN došlo k nejvyššímu spojení vláken a gelu.



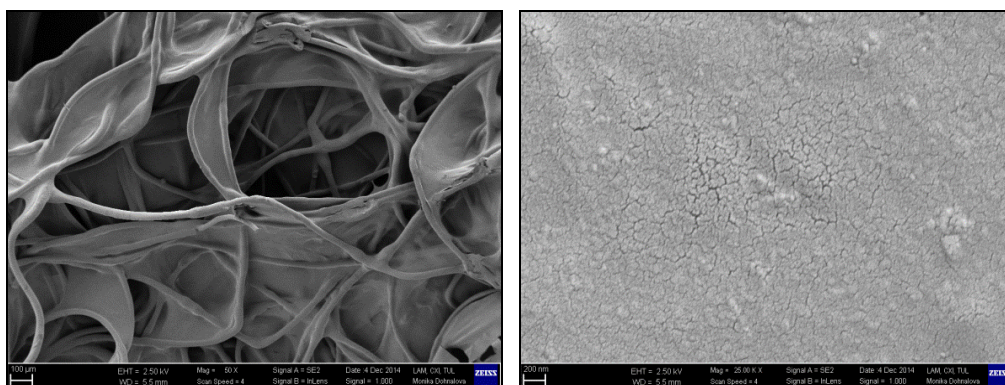
Obr. 36 Butanediol - snímek metodou SEM

V následujícím obrázku č. 34 nejsou vlákna rovnoměrně spojena gelem, jak tomu bylo u předchozího vzorku.



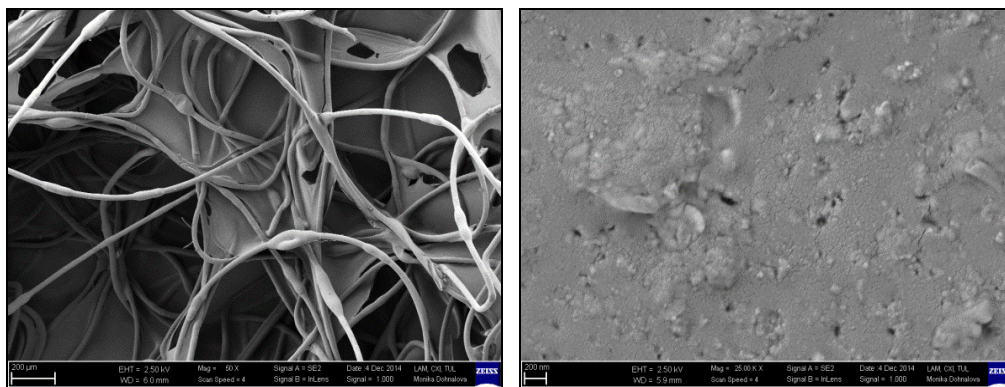
Obr. 37 Kyselina citrónová - snímek metodou SEM

Po použití síťovacího činidla kyseliny citrónové bylo dosaženo téměř nulového spojení vláken použitého vatelínu s gelem, viz obrázek 35. Jedná se o nejméně spojený vzorek ze všech, které byly hodnoceny.



Obr. 38 Kationaktivní prostředek - snímek metodou SEM

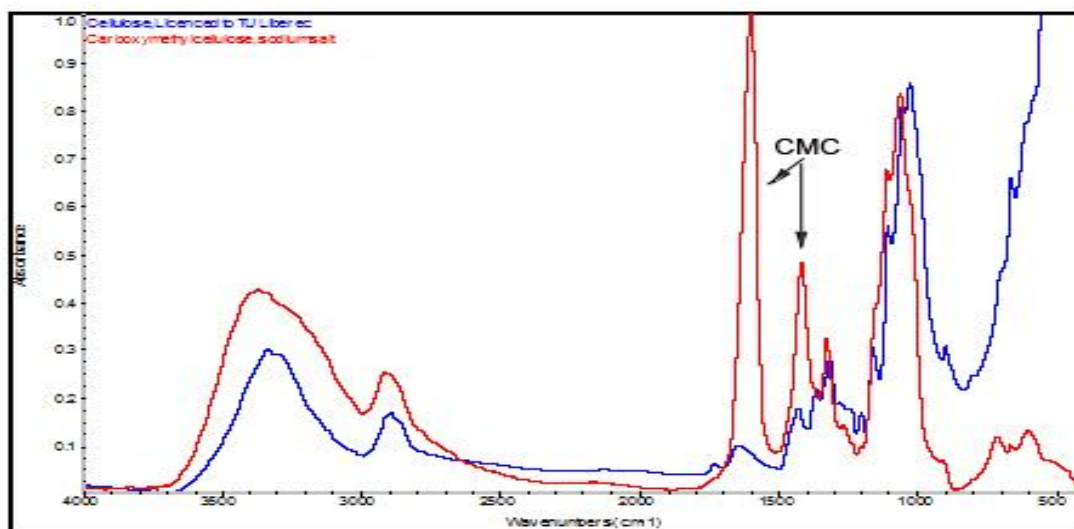
Na obrázku č. 36 lze vidět lepší spojení vláken a gelu oproti předchozím obrázkům č. 34 a 35.



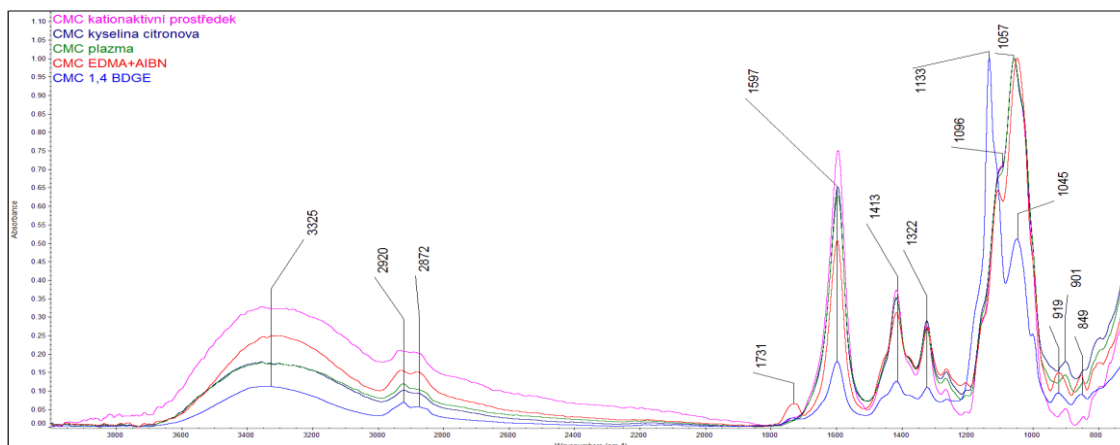
Obr. 39 Plazma - snímek metodou SEM

U posledního obrázku si můžeme povšimnout částečného spojení vláken a gelu. Na základě vizuálního porovnání spojení gelu a vláken se jako třetí umístil oplazmovaný vzorek.

3.9 IČ analýza

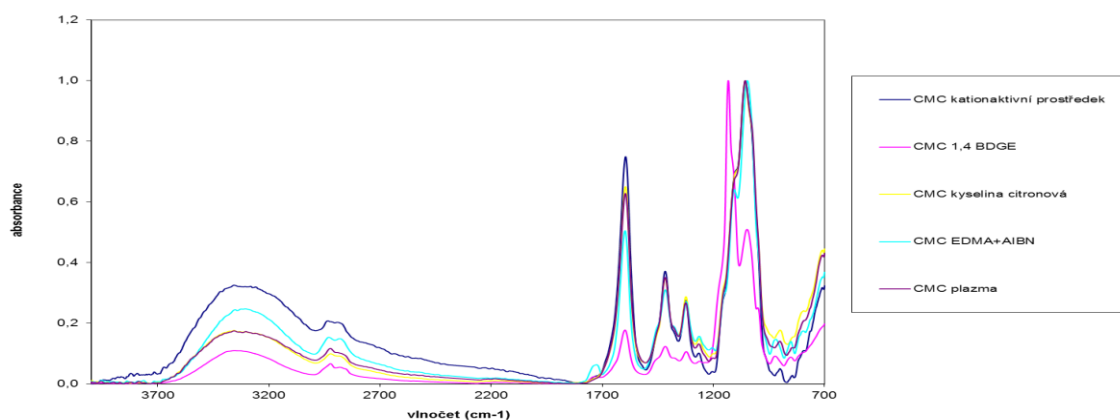


Graf 23 IČ spektrum CMC a celulózy



Graf 24 Souhrnné spektrum chemicky a radiačně upravených filmů

Z grafu je patrné, že v rozmezí 1000 – 1200 došlo k absorpci cukrů u zkoušených vzorků. V rozmezí 1200 – 1300 došlo k CH_2 a CH absorpci. Rozmezí 1550 – 1650 je nejdůležitějším intervalem daného spektra, avšak tento interval je těžce interpretovatelný, neboť je tato oblast zároveň otiskem palce. Výraznější rozdíl ve spektrech je patrný u vzorku s 1,4-butanediol diglycidyl ether a to tím, že došlo ke změně skeletu. Byla zde naměřena nejnižší hodnota, která vykazuje vyšší stupeň zesítení než u ostatních vzorků. Následovaly vzorky EDMA + AIBN, plazma, kyselina citrónová a kationaktivní prostředek. V intervalu 1500 – 1900 došlo k absorpci dvojných vazeb u měřených vzorků a v rozmezí 3900 – 2500 došlo k tzv. valenční vibraci vazeb vodíku. – OH skupiny zde velmi ochotně vytváří vodíkové můstky poskytující tak velmi široký pás. Ve spektrech jsou patrné změny v typu a celkovém množství karboxylových skupin a ve spektru.

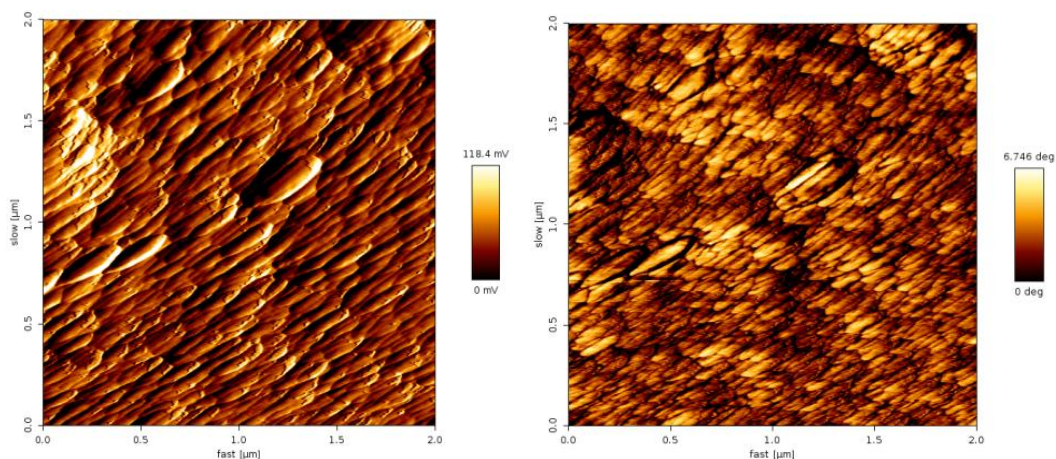


Graf 25 IČ spektrum vlnočtů chemicky a radiačně upravených filmů

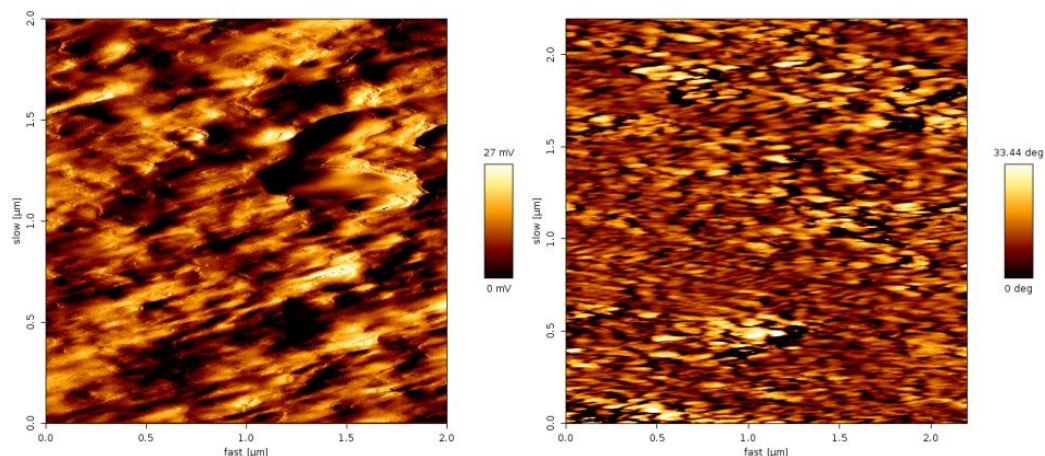
Výsledky získané pomocí IČ analýzy nejsou zcela jednoznačné. Důsledkem je soustředění IČ analýzy na konečné skupiny makromolekul. Metoda vhodnější pro stanovení síťování, nebo pro celkové hodnocení co se s materiálem v daný okamžik děje je použití Ramanovy spektroskopie. Bohužel z důvodu vysoké fluorescence nebyla tato analýza na zařízení dostupném na TUL úspěšná. Nicméně se tato analýza plánuje v rámci jiného pracoviště.

3.10 AFM

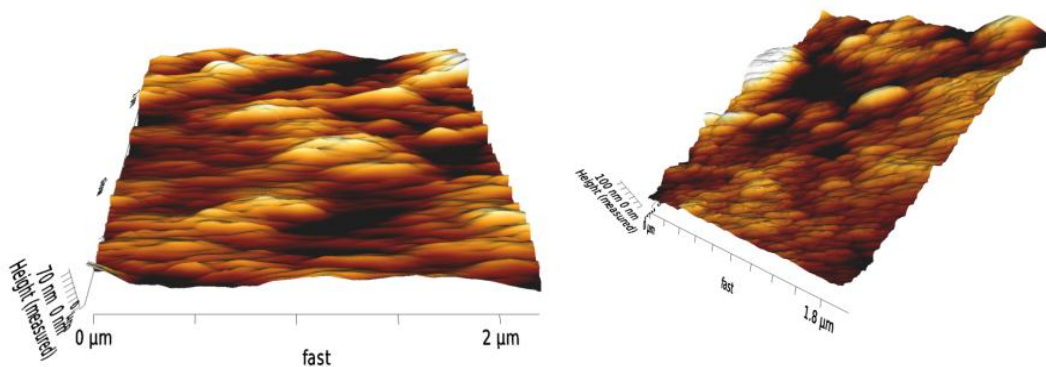
Z důvodu nelehké interpretace chemické reakce, která se po oplazmování vzorku stala, byla pro její hydrofóbní účinek prověřena i možnost, že se na této reakci může podílet změna morfologie povrchu.



Obr. 40 a) povrchová struktura oplazmovaného vzorku; b) povrchová struktura oplazmovaného vzorku



Obr. 41 a) povrchová struktura neoplazmovaného vzorku; b) povrchová struktura neoplazmovaného vzorku



Obr. 42 3D hodnocené neoplazmovaného vzorku

Z výše uvedených obrázků je zřejmé, že po oplazmování došlo ke změně morfologie povrchu.

4. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo najít a zvolit, co možná nejvhodnější síťovací činidlo, které by bylo možné v kombinaci s CMC aplikovat na textilní substrát. Cílem rovněž bylo, aby výsledný produkt dosáhl co největší absorpce a zároveň co nejnižší rozpustnosti. Důležitým faktorem pro dosažení požadovaných kritérií bylo zvolení síťovacích činidel, která by nebyla toxická pro lidské tělo. Tento faktor byl požadovaný, neboť díky vlastnostem CMC je hojně využívána ve farmaceutickém a medicínském odvětví např. na výrobu obvazového materiálu pro mokré hojení ran.

Testování vzorků na absorpci a rozpustnost probíhalo dvěma různými způsoby. První způsob hodnocení zahrnoval pouze destilovanou vodu pokojové teploty, zatímco druhý způsob byl hodnocen při teplotě 37°C ve fyziologickém roztoku. Dalšími zvolenými metodami hodnocení byly např. hodnocení kontaktního úhlu, metoda SEM, IČ nebo AFM.

Tab. 9 Vyhodnocení absorpce a rozpustnosti

Vzorek	Absorpce [%] (60 min)	Rozpustnost [%] (60 min)	Poměr absorpce/rozpustnost
Čistá CMC (30g/l)	1259,7	70,4	17,9
EDMA + AIBN (6 hod)	1188,4	13,4	88,7
Kyselina citrónová (0,015 g)	1064,8	31,1	34,2
1,4-butanediol diglycidyl ether (0,06 g)	142,4	30,2	4,7
Kationaktivní prostředek (10g/l)	224,4	18,7	12
Pazma (90s)	2431,2	23,7	102,6

Z tabulky č. 9 lze vyčíst, že vzorek, který byl zesítěný pomocí plazmatu, vykazuje nejvyšší hodnotu poměru mezi absorpcí a rozpustností, tudíž se lze domnívat a můžeme tento způsob vyhodnotit jako nejlepší metodu pro síťování filmu z čisté CMC (30g/l). Dle výsledných hodnot je druhý dobře síťující materiál pro síťování CMC EDMA + AIBN. Zde se poměrová hodnota vyšplhala na necelých 89. Naopak jako nejhůře síťující činidlo vyšel 1,4-butanediol diglycidyl ether, který má poměrovou hodnotu pouze 4,7.

Na základě výsledků této práce, by bylo zajímavé se zabývat touto problematikou hlouběji, neboť metoda modifikace s využitím plazmatu by v budoucnu mohla být pro úpravy medicínských materiálů více používána.

Zároveň výsledky této práce by mohly napomoci výrobě nových medicínských potřeb.

5. Použitá literatura

- [1] „http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky.html,“ [Online]. [Přístup získán 17 prosinec 2014].
- [2] J. Kysilka, „www.biotox.cz,“ [Online]. [Přístup získán 9 listopad 2014].
- [3] „<http://www.optimumbiotech.com/catalog/11>,“ [Online]. [Přístup získán 27 prosinec 2014].
- [4] V. Hladík a kolektiv, Textilní vlákna, 1970.
- [5] „http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20071113/TVN_prednaska_7.pdf,“ 2010. [Online]. [Přístup získán 18 prosinec 2014].
- [6] I. Ulbrichová, „http://fld.czu.cz/vyzkum/nauka_o_lp/chemie/celuloza.jpg,“ 2010. [Online]. [Přístup získán 25 říjen 2014].
- [7] M. Roohani, Y. Habibi, N. M. Belgacem, G. Ebrahim, A. N. Karimi a A. Dufresne, *European polymer journal*, 2008.
- [8] Medtec 99, Amsterdam, Europlasma technical paper, A new alternative for better modification of medical surface and textiles.
- [9] M. Sova a CSc, „<http://www.techportal.cz/1/1/celuloza-cid33965/>,“ 16 únor 2001. [Online]. [Přístup získán 17 prosinec 2014].
- [10] J. Lederer, „chemistry.ujep.cz/userfiles/files/CELULOSA.pdf,“ [Online]. [Přístup získán 27 prosinec 2014].
- [11] „<http://www.emulgatory.cz/seznam-ecek/E461>,“ [Online]. [Přístup získán 23 prosinec 2014].

- [12] „<https://www.google.cz/>,“ [Online]. [Přístup získán 19 prosinec 2014].
- [13] „Lovochemik, podnikový měsíčník, listopad 2009,“ [Online]. [Přístup získán 27 prosinec 2014].
- [14] „[www.mzp.cz/www/ippc.nsf/.../\\$file/Vyroba](http://www.mzp.cz/www/ippc.nsf/.../$file/Vyroba),“ [Online]. [Přístup získán 27 prosinec 2014].
- [15] A. Adel, H. Abou-Youssef, A. El-Gendy a A. Nada, „Carboxymethylated Cellulose Hydrogel; Sorption Behavior and Charakterization,“ *Nature and Scince* 8, 2010.
- [16] D. Biswal a R. Singh, „Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer,“ *Carbohydrate Polymers*, 2004.
- [17] C. Chnag a L. Zhang, „Cellulose-based hydrogels: Present status and applycation prospect,“ *Carbohydrate Polymers* 84, 2011.
- [18] C. Chang, B. Duan, J. Cai a L. Zhang, „Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart sweelling and controllable delivery,“ *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2009.
- [19] J. Mleziva a J. Kákal, Makromolekulární chemie, Praha: SNTL, 1986.
- [20] P. Favia a R. d'Agostino, „Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications,“ *Surface and Coatings Technology* 98, pp. 1102 - 1106, 1998.
- [21] Technický deník, „http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/vliv-radiacniho-sitovani-na-vlastnosti_12165.html,“ 1 leden 2006. [Online]. [Přístup získán 19 prosinec 2014].
- [22] L.-.KOMPLET a s.r.o., „<http://www.laboratorni-potreby.cz/magmichadla-s-ohrevem-jednomistna/magneticke-michadlo-heidolph-hei-end/>,“ 2005. [Online].

[Přístup získán 17 prosinec 2014].

- [23] MANEKO a s.r.o, „<http://www.maneko.cz/magneticke-michadlo-ptfe-hladke-polygon-8x50mm-5-ks/>“, 2007. [Online]. [Přístup získán 17 prosinec 2014].
- [24] DATART, „www.datart.cz“, [Online]. [Přístup získán 16 prosinec 2014].
- [25] J. Yin, G. Yang, H. Wang a Y. Chen, „Macroporous Polymer Monoliths Fabricated by Using Metal - Organic Coordination Gel Template“, *The Royal Society of Chemistry*, 2007.
- [26] M. Leonardis, A. Palange, R. Dornelles FV a F. Hund, „Use of cross-linked carboxymethyl cellulose for soft-tissue augmentation: preliminary clinical studies“, *Clinical Interventions*, pp. 317 - 322, 2010.
- [27] S. Butun, F. Ince Gul, H. Erduga a N. Sahiner, „One-step fabrication of biocompatible carboxymethyl cellulose polymeric particles for drug delivery systems“, *Carbohydrate Polymers* 86, pp. 636 - 643, 2011.
- [28] I. Ingr a kolektiv, Zpracování zemědělských produktů. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Brno, 2001.
- [29] „www.ifr.ac.uk“, [Online]. [Přístup získán 26 prosinec 2014].
- [30] P. Liu, J. Peng, J. Li a J. Wu, „Radiation crosslinking of CMC-Na at low dose and its application as substitute for hydrogel“, *Radiation Physics and Chemistry* 72, 2005.
- [31] C. Chang, L. Zhang a F. Yoshii, „Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects“, *Carbohydrate polymers* 84, 2011.
- [32] A. Shannino, C. Demitry a M. Madaghiele, „Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications“, *Materials*, 2009.

- [33] R. Wach, H. Mitomo, H. Nagasawa a N. Yoshii, „Radiation crosslinking of carboxymethylcellulose of various degree of substitution at high concentration in aqueous solutions of natural pH,“ *Radiation Physics and Chemistr* 68, 2003.

Seznam obrázků

Obr. 1 Chemická struktura amylosy [1]	- 5 -
Obr. 2 Chemická struktura amylopektinu [1]	- 6 -
Obr. 3 Chemická struktura celulózy [6]	- 9 -
Obr. 4 Chemická struktura methylcelulózy [12]	- 15 -
Obr. 5 Digitální váha Adventurer – Pro	- 21 -
Obr. 6 Ultrazvukové míchadlo [22]	- 21 -
Obr. 7 a) Magnetické míchadlo [22], b) magnety [23]	- 22 -
Obr. 8 Horkovzdušná sušárna Venticell	- 23 -
Obr. 9 Domácí chladnička BEKO TSE 1283 [24]	- 23 -
Obr. 10 a) Zvětšovací kamera, b) počítač obsahující program See	- 24 -
Obr. 11 Julabo F12 s nádobou pro termolázeň	- 25 -
Obr. 12 Quorum Q150R ES	- 25 -
Obr. 13 Skenovací (Rastrovací) elektronový mikroskop	- 26 -
Obr. 14 Zařízení IČ	- 26 -
Obr. 15 Zařízení AFM	- 27 -
Obr. 16 Chemická struktura Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA)	- 28 -
Obr. 17 Chemická struktura Azobisisobutyronitril (AIBN)	- 28 -
Obr. 18 Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA) a Azobisisobutyronitril (AIBN)	- 28 -
Obr. 19 Chemická struktura 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE)	- 29 -
Obr. 20 Chemická struktura epichlorhydrinu	- 29 -
Obr. 21 a) chemická struktura kyseliny citrónové; b) krystalická podoba kyseliny citrónové	- 30 -
Obr. 22 a) chemická struktura kyseliny jantarové; b) krystalická podoba kyseliny jantarové	- 31 -
Obr. 23 Viskózní roztok CMC	- 32 -
Obr. 24 Film CMC	- 32 -
Obr. 25 Chemická reakce CMC + EDMA a AIBN	- 34 -
Obr. 26 Chemická reakce CMC + BDDGE	- 35 -
Obr. 27 Chemická reakce CMC + Epichlorhydrin	- 37 -
Obr. 28 Omezení rozpustnosti pomocí KP	- 38 -
Obr. 29 Chemická reakce CMC + Kyselina jantarová	- 39 -

Obr. 30 Testování absorpce a rozpustnosti.....	- 43 -
Obr. 31 Hodnocení povrchového napětí.....	- 44 -
Obr. 32 Textilní substrát po rovnoměrném nanesení roztoku	- 45 -
Obr. 33 Terčik s nanesenými vzorky.....	- 46 -
Obr. 34 Měření kontaktního úhlu za použití barviva.....	- 60 -
Obr. 35 EDMA + AIBN – snímek metodou SEM	- 64 -
Obr. 36 Butanediol - snímek metodou SEM	- 64 -
Obr. 37 Kyselina citrónová - snímek metodou SEM.....	- 65 -
Obr. 38 Kationaktivní prostředek - snímek metodou SEM.....	- 65 -
Obr. 39 Plazma - snímek metodou SEM	- 66 -
Obr. 40 a) povrchová struktura oplazmovaného vzorku; b) povrchová struktura oplazmovaného vzorku.....	- 68 -
Obr. 41 a) povrchová struktura neoplazmovaného vzorku; b) povrchová sktruktura neoplazmovaného vzorku	- 68 -
Obr. 42 3D hodnocené neoplazmovaného vzorku.....	- 69 -

Seznam tabulek

Tab. 1 Koncentrace CMC, 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDGE) a persíranu draselného ($K_2S_2O_8$)	- 36 -
Tab. 2 Dávkování vody a KP	- 38 -
Tab. 3 Složení roztoků CMC a kyseliny citrónové	- 39 -
Tab. 4 Složení roztoků CMC a kyseliny citrónové	- 40 -
Tab. 5 Data absorpce a rozpustnosti čisté CMC (30g/l).....	- 49 -
Tab. 6 Rozpustnost 2 – alternativní způsob měření rozpustnosti	- 57 -
Tab. 7 Srovnání průměrných hodnot rozpustnosti 1 a rozpustnosti 2	- 57 -
Tab. 8 Průměrné hodnoty měření kontaktního úhlu	- 58 -
Tab. 9 Vyhodnocení absorpce a rozpustnosti	- 70 -

Seznam grafů

Graf 1 Absorpce – Mrazicí cykly	49 -
Graf 2 Rozpustnost – Mrazicí cykly	50 -
Graf 3 Absorpce – EDMA + AIBN	50 -
Graf 4 Rozpustnost – EDMA + AIBN	51 -
Graf 5 Absorpce - 1,4-butanediol diglycidyl ether	52 -
Graf 6 Rozpustnost - 1,4-butanediol diglycidyl ether	52 -
Graf 7 Absorpce – Epichlorhydrin	53 -
Graf 8 Rozpustnost – Epichlorhydrin	53 -
Graf 9 Absorpce – Kationaktivní prostředek	54 -
Graf 10 Rozpustnost – Kationaktivní prostředek	54 -
Graf 11 Absorpce – kyselina citrónová	55 -
Graf 12 Rozpustnost – Kyselina citrónová	55 -
Graf 13 Absorpce – kyselina jantarová	56 -
Graf 14 Rozpustnost – Kyselina jantarová	56 -
Graf 21 Kontaktní úhel vzorků za použití H ₂ O	59 -
Graf 22 Kontaktní úhel vzorků za použití roztoku NaCl (100g/l)	59 -
Graf 15 Absorpce radiační síťování – filmy	60 -
Graf 16 Rozpustnost radiační síťování – filmy	61 -
Graf 17 Absorpce radiační síťování – roztoky	62 -
Graf 18 Rozpustnost radiační síťování roztoky	62 -
Graf 19 Vakuová plazma absorpce	63 -
Graf 20 Vakuová plazma rozpustnost	63 -
Graf 23 IČ spektrum CMC a celulózy	66 -
Graf 24 Souhrnné spektrum chemicky a radiačně upravených filmů	67 -
Graf 25 IČ spektrum vlností chemicky a radiačně upravených filmů	67 -

Seznam příloh

1. Naměřené hodnoty mrazících cyklů	1 strana
2. Naměřené hodnoty EDMA + AIBN	1 strana
3. Naměřené hodnoty 1,4-butanediol diglycidyl ether	1 strana
4. Naměřené hodnoty epichlorhydrin	1 strana
5. Naměřené hodnoty kationaktivní prostředek	1 strana
6. Naměřené hodnoty kyselina citrónová / jantarová	2 strany
7. Naměřené hodnoty kontaktního úhlu	1 strana
8. Naměřené hodnoty radiační síťování – roztoky	1 strana
9. Naměřené hodnoty radiační síťování – filmy	1 strana
10. Naměřené hodnoty vakuová plazma	1 strana

Příloha 1 – Naměřené hodnoty mrazících cyklů

Tabulka 1 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Cykly	1	5	15	30	60	120	1440
0,2g/0,2g - 1 c.	146,4	402,2	813,5	913,5	911,6	948,2	999,5
0,2g/0,2g - 2 c.	231,5	416,6	661,3	834,4	885,0	1055,3	1392,0
0,2g/0,2g - 3 c.	173,3	306,7	610,7	882,6	1084,6	1159,3	1515,7
0,2g/0,2g - 4 c.	219,8	428,7	654,7	898,8	1041,6	1217,6	1374,5
0,2g/0,2g - 5 c.	160,2	307,6	813,5	1090,6	1050,7	1134,3	1324,0
0,2g/0,2g - 6 c.	206,6	491,9	848,4	991,2	1146,6	1184,6	1302,7
0,2g/0,2g - 7 c.	369,1	580,9	951,3	1098,9	1090,9	1164,3	1214,1
0,2g/0,2g - 8 c.	223,7	389,7	867,0	1100,4	1262,2	1307,0	1417,4
0,2g/0,2g - 9 c.	433,9	746,5	1009,6	1206,2	1256,7	1274,3	1174,6
0,2g/0,2g - 10 c.	357,6	550,7	872,7	1247,7	1459,6	1436,2	1216,7

Tabulka 2 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Cykly	1	5	15	30	60	120	1440
0,2g/0,2g - 1 c.	1,1	4,8	5,9	2,5	6,4	3,6	2,5
0,2g/0,2g - 2 c.	5,2	4,3	3,6	5,4	3,0	3,8	1,7
0,2g/0,2g - 3 c.	5,2	4,2	2,0	4,5	4,5	2,5	4,7
0,2g/0,2g - 4 c.	5,6	7,0	6,0	1,8	6,6	3,2	1,9
0,2g/0,2g - 5 c.	4,6	3,6	5,6	5,7	4,6	4,6	5,2
0,2g/0,2g - 6 c.	6,3	5,8	3,4	7,0	2,9	6,5	5,7
0,2g/0,2g - 7 c.	6,3	5,9	6,5	3,8	6,0	3,5	5,8
0,2g/0,2g - 8 c.	5,6	1,9	5,6	6,3	5,2	7,4	6,1
0,2g/0,2g - 9 c.	5,6	7,0	6,0	1,8	6,6	3,2	1,9
0,2g/0,2g - 10 c.	4,6	3,6	5,6	5,7	4,6	4,6	5,2

Příloha 2 – Naměřené hodnoty EDMA + AIBN

Tabulka 3 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]							
	1	5	15	30	60	120	1440
1 hod	0,0	231,4	272,8	473,0	633,9	757,6	761,6
2 hod	55,4	150,7	196,3	237,1	319,5	345,0	352,1
3 hod	278,8	358,5	489,0	496,9	652,1	700,4	715,9
4 hod	214,6	271,5	290,4	347,7	360,9	546,3	600,5
5 hod	209,5	280,0	283,5	923,6	725,7	1025,1	1168,9
6 hod	112,4	194,2	877,5	1041,2	1188,4	1199,3	2857,8
7 hod	294,6	402,0	422,3	426,8	517,0	830,5	941,5
8 hod	0,0	446,8	472,1	769,3	1081,1	1384,0	1407,2
9 hod	939,4	999,0	1137,1	1363,5	1649,5	1744,0	1994,7
10 hod	306,3	524,9	805,3	1057,7	1119,3	1977,4	2116,6

Tabulka 4 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]							
	1	5	15	30	60	120	1440
1 hod	10,4	13,1	19,1	24,0	24,1	24,6	100,0
2 hod	19,5	19,7	19,8	19,9	19,9	20,2	20,3
3 hod	14,2	14,7	16,6	16,7	17,4	18,5	20,5
4 hod	20,6	21,4	21,7	21,8	21,9	21,9	22,1
5 hod	20,8	21,0	22,2	22,8	22,8	24,3	27,9
6 hod	7,7	7,7	12,3	13,1	13,4	21,8	67,6
7 hod	17,5	18,1	18,3	20,5	26,8	32,3	56,7
8 hod	19,9	20,7	20,8	20,9	21,1	21,7	100,0
9 hod	19,2	19,7	20,5	20,6	21,7	21,7	21,9
10 hod	20,1	20,7	20,8	21,4	21,6	23,2	24,3

Příloha 3 - Naměřené hodnoty 1,4-butanediol diglycidyl ether

Tabulka 5 Absorpce [%]

	Ponoření ve vodě [min]						
BDDGE [g]/CMC [ml]	1	5	15	30	60	120	1440
0,02g/20ml	186,4	375,2	401,8	412,3	441,9	928,9	1922,2
0,04g/20ml	158,2	175,9	337,1	453,6	456,4	613,3	816,2
0,06g/20ml	27,0	69,5	124,8	128,1	142,4	159,8	184,5
0,1g/20ml	110,7	314,3	322,4	328,8	358,8	428,0	627,5
0,2g/20ml	41,3	44,0	58,7	69,7	77,0	81,8	83,9
0,25g/20ml	87,9	118,4	181,0	162,2	158,5	198,1	245,6
0,37g/20ml	92,9	78,8	132,4	143,1	233,5	268,8	382,4
0,5g/20ml	79,9	163,7	259,8	186,0	189,7	231,0	320,8
0,7g/20ml	76,8	132,0	154,7	191,5	212,4	242,9	253,4
1g/20ml	124,7	240,9	256,1	248,1	228,9	298,4	286,5

Tabulka 6 Rozpustnost [%]

	Ponoření ve vodě [min]						
BDDGE [g]/CMC [ml]	1	5	15	30	60	120	1440
0,02g/20ml	28,6	42,4	44,5	47,2	50,8	61,7	71,9
0,04g/20ml	30,8	43,9	51,3	53,0	54,3	59,6	58,0
0,06g/20ml	12,7	13,2	28,9	29,5	30,2	34,7	35,7
0,1g/20ml	21,0	40,9	56,2	51,5	48,3	50,8	48,0
0,2g/20ml	16,1	24,9	55,7	39,1	47,6	47,7	56,2
0,25g/20ml	18,4	42,6	47,9	27,9	41,9	41,5	43,3
0,37g/20ml	17,1	47,1	46,1	42,1	44,3	43,1	46,7
0,5g/20ml	29,7	51,7	61,1	24,0	53,0	38,6	37,8
0,7g/20ml	20,9	43,9	39,3	37,0	49,6	52,5	57,9
1g/20ml	21,2	45,8	52,5	42,2	45,3	43,6	56,0

Příloha 4 - Naměřené hodnoty epichlorhydrin

Tabulka 7 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]						
1	5	15	30	60	120	1440
111,2	167,3	283,0	323,7	552,7	597,6	694,3

Tabulka 8 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]						
1	5	15	30	60	120	1440
24,8	26,0	30,6	35,2	37,8	40,0	42,4

Příloha 5 - Naměřené hodnoty kationaktivní prostředek

Tabulka 9 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]							
KP [g]/ H ₂ O [l]	1	5	15	30	60	120	1440
10g/l	91,8	139,1	184,1	204,1	224,4	260,0	280,5
30g/l	114,6	122,6	140,3	166,0	170,9	182,2	188,5
50g/l	53,9	82,3	109,5	128,3	140,9	166,6	169,9
100g/l	61,8	71,2	79,1	89,2	97,4	122,1	133,5

Tabulka 10 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]							
KP [g]/ H ₂ O [l]	1	5	15	30	60	120	1440
10g/l	16,6	17,7	18,1	18,4	18,7	18,7	18,8
30g/l	10,6	10,7	10,9	10,9	11,0	11,2	12,0
50g/l	4,6	4,6	4,6	5,2	5,8	6,1	6,3
100g/l	1,0	1,6	2,5	2,6	2,6	2,7	3,0

Příloha 6 - Naměřené hodnoty kyselina citrónová / jantarová

Tabulka 11 Absorpce kyselina citrónová [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Kys. cit. [g]	1	5	15	30	60	120	1440
0,015	809,6	882,7	900,0	911,5	1064,8	1174,4	1510,8
0,030	251,9	481,6	517,3	591,6	607,8	722,2	1117,5
0,045	245,4	287,3	306,4	340,2	436,9	550,0	849,5
0,060	130,6	197,2	199,7	200,0	252,7	326,8	332,2
0,075	89,5	119,6	205,6	228,5	275,1	278,6	322,0
0,100	108,4	130,0	135,2	152,8	172,4	188,8	237,4

Tabulka 12 Rozpustnost kyselina citrónová [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Kys. cit. [g]	1	5	15	30	60	120	1440
0,015	12,0	18,2	25,6	28,7	31,1	33,9	36,2
0,030	8,4	18,0	20,2	23,0	23,2	23,3	32,5
0,045	13,4	13,6	16,4	16,5	21,3	26,1	37,6
0,060	13,6	15,4	16,9	19,4	24,5	27,0	30,8
0,075	7,5	17,8	19,4	20,8	21,1	24,5	26,2
0,100	14,4	16,0	17,3	20,0	21,6	22,6	32,8

Tabulka 13 Absorpce kyselina jantarová [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Kys. cit. [g]	1	5	15	30	60	120	1440
0,015	1574,9	1677,7	2084,2	2416,9	2417,9	2434,6	2713,5
0,030	2543,5	1233,6	769,9	1167,7	577,6	931,6	1289,4

0,045	229,3	278,3	255,7	493,9	194,5	223,8	609,0
0,060	256,3	376,8	459,0	508,6	575,8	609,3	611,5
0,075	213,1	159,5	257,9	419,1	356,0	322,9	363,2
0,100	140,2	212,8	174,6	244,4	239,8	226,6	368,6

Tabulka 14 Rozpustnost kyselina jantarová [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Kys. cit. [g]	1	5	15	30	60	120	1440
0,015	7,3	13,7	24,3	25,4	26,3	38,3	42,9
0,030	4,5	8,8	16,9	14,1	16,9	31,4	43,3
0,045	9,9	10,8	10,0	11,2	13,9	21,1	31,3
0,060	15,5	17,0	11,1	18,5	21,0	20,9	25,2
0,075	37,6	19,2	24,8	43,5	35,0	35,8	18,5
0,100	21,7	27,5	23,4	21,6	20,6	21,5	24,2

Příloha 7 - Naměřené hodnoty kontaktního úhlu

Tabulka 15 Hodnoty měřené pomocí H₂O

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CMC čistá	79,4	60,4	62,3	60,2	60,7	70,9	78,0	74,6	62,4	60,6
BDDGE	17,9	38,0	42,5	28,4	43,2	52,5	41,3	42,6	49,3	54,1
Kys. citrónová	32,3	42,3	58,8	73,6	66,5	59,4	80,2	89,1	76,4	85,1
EDMA + AIBN	86,7	69,6	73,7	53,9	81,7	77,5	59,9	59,8	62,6	47,1
KP	64,9	56,5	61,9	49,0	49,0	63,7	38,9	48,6	33,8	51,4
Plazma	42,2	54,5	44,5	39,2	36,7	55,7	45,0	39,7	39,6	40,8

Tabulka 16 Hodnoty naměření pomocí roztoku NaCl 50 g/ 0,5 l [%]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CMC čistá	66,0	69,3	75,1	80,3	71,0	69,8	72,6	71,1	76,3	67,8
BDDGE	58,6	70,9	68,6	71,1	69,8	77,0	51,0	54,3	58,5	55,9
Kys. citrónová	70,4	64,6	81,6	80,0	88,2	95,5	66,8	99,3	89,6	88,5
EDMA + AIBN	91,6	91,2	75,4	84,5	81,7	62,9	71,9	66,2	74,9	59,6
KP	39,7	42,6	36,2	34,2	45,4	39,4	33,9	37,9	40,4	38,6
Plazma	59,8	53,1	48,4	50,2	53,3	49,7	51,5	56,1	48,6	60,1

Příloha 8 - Naměřené hodnoty radiační síťování – roztoky

Tabulka 17 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Dávka [kGy]	1	5	15	30	60	120	1440
5	423,6	998,5	1522,4	1721,2	1920,2	5381,9	0,0
10	588,5	931,7	1493,2	1801,5	0,0	0,0	0,0
15	441,5	1115,9	1528,8	1577,7	0,0	0,0	0,0
20	693,6	1156,6	1445,3	1476,0	0,0	0,0	0,0
25	603,7	1014,1	1185,6	1731,7	0,0	0,0	0,0

Tabulka 18 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Dávka [kGy]	1	5	15	30	60	120	1440
5	0,1	2,7	1,3	18,5	60,7	65,2	100,0
10	2,1	34,5	55,8	56,9	100,0	100,0	100,0
15	8,7	40,5	47,8	54,3	100,0	100,0	100,0
20	43,2	56,6	66,0	79,0	100,0	100,0	100,0
25	38,2	53,8	59,4	65,0	100,0	100,0	100,0

Příloha 9 – Naměřené hodnoty radiační sít'ování – filmy

Tabulka 19 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Dávka [kGy]	1	5	15	30	60	120	1440
0	1569,3	3092,9	4359,7	5108,8	1863,9	1453,6	0
1	671,2	1018,4	1288,1	1827,7	1594,3	0	0
2	705,3	1383,0	1767,2	2288,3	3795,6	4013,0	0
3	735,4	1141,5	1245,3	3140,3	3452,9	6182,7	0
4	1057,7	1311,8	2003,3	3781,7	3704,4	0	0
5	748,0	1321,9	1623,5	1697,9	2313,4	5396,0	0
6	748,5	1611,3	2179,2	3614,0	8329,6	0	0
7	427,0	1542,0	2830,5	6214,8	10269,4	0	0
8	724,1	1272,5	2351,3	4565,9	3754,4	0	0
9	1020,7	1631,1	3565,5	4323,1	5364,6	0	0
10	838,9	1321,8	4002,2	6042,0	7736,5	0	0

Tabulka 20 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]							
Dávka [kGy]	1	5	15	30	60	120	1440
0	0	0,1	0,6	9,6	24,3	37,7	100
1	0,9	2,1	2,4	7,4	12,3	100	100
2	1,0	8,7	11,4	34,2	68,4	78,4	100
3	1,0	8,7	12,0	26,4	77,2	84,0	100
4	3,8	6,8	52,0	82,9	30,4	100	100
5	4,2	4,9	8,2	14,5	62,1	72,7	100
6	2,0	17,7	36,9	51,2	76,1	100	100
7	3,1	34,3	62,8	75,8	87,2	100	100
8	0,4	12,0	59,7	67,8	70,3	100	100
9	2,2	17,2	79,8	70,1	75,8	100	100
10	0,3	27,9	52,1	82,7	90,4	100	100

Příloha 10 - Naměřené hodnoty vakuová plazma

Tabulka 21 Absorpce [%]

Ponoření ve vodě [min]							
expozice [s]	1	5	15	30	60	120	1440
0	661,3	1461,7	1259,8	1225,7	1129,3	1039,6	0
3	535,3	1240,0	1531,9	3905,4	6418,2	6933,7	4230,3
5	1091,0	111,6	1562,5	4192,6	4843,1	4097,5	4507,1
10	879,9	1075,4	1506,1	1997,5	2564,1	4269,2	1978,2
20	817,0	867,4	953,9	1130,0	1400,3	4380,6	2269,8
30	649,3	1480,7	1813,9	2047,0	4102,5	6058,4	2634,9
40	1175,4	1390,8	1421,6	1448,3	2704,9	5017,0	2176,5
50	1585,3	1893,4	2157,7	2311,8	4131,0	5394,9	2495,3
60	759,6	815,5	844,0	929,6	1158,4	2817,1	2774,6
70	724,7	755,4	951,9	999,5	1029,6	2920,8	2664,1
80	1325,5	1434,3	2035,5	1669,7	1423,4	2769,3	2571,0
90	798,3	1186,3	1645,8	1867,5	2431,2	2898,8	2334,2

Tabulka 22 Rozpustnost [%]

Ponoření ve vodě [min]							
expozice [s]	1	5	15	30	60	120	1440
0	0,5	5,7	32,3	56,8	70,4	77,7	100
3	0,3	0,5	20,5	45,6	67,6	88,2	92,8
5	0,4	2,3	25,8	47,9	71,5	91,9	98,7
10	0,5	1,4	2,4	4,4	40,6	72,2	86,8
20	0,9	1,4	1,6	2,6	40,8	63,1	86,0
30	0,7	9,1	15,4	31,9	45,1	64,3	74,3
40	0,9	2,0	3,6	6,0	42,2	49,1	78,0
50	0,2	6,9	17,3	32,4	48,0	53,3	79,3
60	0,4	0,8	1,6	16,2	32,9	37,7	66,7
70	0,5	1,4	2,2	11,9	25,5	32,1	64,9
80	0,7	4,9	6,6	11,9	26,9	28,0	48,4
90	0,1	14,6	20,4	22,6	23,7	26,5	53,7